

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI

" FEDERICO II "

Tesi di Dottorato in Scienze Chimiche

XVIII ciclo

**Caratterizzazione strutturale di polimeri
derivanti dalla polimerizzazione di
monomeri dienici**

Tutore

Prof. Beniamino Pirozzi

Candidata

Simona Esposito

Relatore

Prof. Claudio De Rosa

Coordinatore

Prof. Rosa Lanzetta

INDICE

PREMESSA	4
1. I POLIMERI NELLO STATO CRISTALLINO	6
1.1 Introduzione	6
1.2 Costituzione e configurazione dei polimeri cristallini	6
1.3 Conformazione di catene polimeriche nello stato cristallino	13
1.4 Impacchettamento di macromolecole nei cristalli polimerici	17
1.5 Il polimorfismo nei materiali polimerici	20
Riferimenti Bibliografici	22
2. METODOLOGIE SPERIMENTALI E DI CALCOLO	24
2.1 Tecniche sperimentali	24
2.2 Calcolo dell'energia conformazionale	25
2.2.1 La meccanica molecolare	26
2.3 Procedure di calcolo: mappe dell'energia conformazionale, minimizzazioni dell'energia conformazionale e di impacchettamento	28
2.4 Calcolo delle intensità	29
2.5 Obiettivi del lavoro di tesi	30
Riferimenti Bibliografici	34
3. POLIOLEFINE SINDIOTATTICHE DERIVANTI DA MONOMERI DIENICI	35
3.1 Studio delle conformazioni di catena delle poliolefine sindiotattiche derivanti da monomeri dienici nello stato cristallino	35
3.1.1 Metodi di calcolo	37
3.1.2 Risultati e discussioni	46
3.1.2.1 Le mappe dell'energia conformazionale	46
3.1.2.2 Minimizzazioni	47

3.1.3 Conclusioni	48
3.2 Il Polibutadiene 1,2 sindiotattico (sPBD12)	49
3.2.1 Lo stato dell'arte	49
3.2.2 Caratterizzazione dei campioni polimerici	50
3.2.3 Quante forme cristalline per l'sPBD12?	53
3.2.4 Determinazione dei coefficienti di espansione termica degli assi <i>a</i> e <i>b</i> della cella elementare	61
3.2.5 Studi strutturali sui campioni di sPBD12 aventi differente regolarità costituzionale e configurazionale	65
3.2.5.1 Compatibilità di difetti di stereoregolarità con la fase cristallina del sPBD12	65
3.3 Il 3,4-poli(2-metil-1,3-butadiene) sindiotattico (sPMBD34)	75
3.3.1 Caratterizzazione del campione polimerico	75
3.3.2 Struttura cristallina del sPMBD34	84
3.3.2.1 Diffrazione dei raggi X di fibre orientate	84
3.3.2.2 Analisi conformazionale	87
3.3.2.3 Analisi di impacchettamento	89
3.3.2.4 Discussione	96
3.3.3 Polimorfismo?	97
3.4 Il 1,2-poli 3-metil(E-1,3-pentadiene) sindiotattico (sEP3MPD12)	98
3.4.1 Caratterizzazione del campione polimerico	98
3.4.2 Struttura cristallina del sEP3MPD12	101
3.4.2.1 Diffrazione dei raggi X di fibre orientate	102
3.4.2.2 Analisi conformazionale	104
3.4.2.3 Analisi di impacchettamento	106
3.4.3 Polimorfismo?	115
3.5 Il 1,2-poli(Z-1,3-pentadiene) sindiotattico (sZPPD12)	116
3.5.1 Caratterizzazione del campione polimerico	116
3.5.2 Struttura cristallina del sZPPD12	118
3.5.2.2 Analisi conformazionale	118

3.5.2.3	Analisi di impacchettamento	119
	Riferimenti Bibliografici	121
4.	POLIDIENI DERIVANTI DA MONOMERI DIENICI	
4.1	Introduzione ai polidieni	124
4.2	Il cis-1,4-poli(2,3-dimetil-1,3-butadiene) (cisPDMBD14)	132
4.2.1	Caratterizzazione dei campioni polimerici	132
4.2.2	Struttura cristallina del cisPDMBD14	135
4.2.2.1	Diffrazione dei raggi X di fibre orientate	135
4.2.2.2	Analisi conformazionale	137
4.2.2.3	Analisi di impacchettamento	139
4.2.2.4	Conclusioni	146
	Riferimenti Bibliografici	148

PREMESSA

Le macromolecole rivestono una notevole importanza sia in ambito naturale che tecnologico.

La vita, infatti, è possibile grazie all'esistenza di sistemi macromolecolari, quali per esempio i polinucleotidi, le proteine e i polisaccaridi. La comprensione della loro struttura e funzionalità riveste un ruolo centrale nello studio dei sistemi viventi.

Nell'antichità l'utilizzo di sostanze naturali a base polimerica (seta, cotone, lana, legno, gomma naturale, etc.) ha contribuito notevolmente al progresso umano in ambito tecnologico. Pur tuttavia le conoscenze relative alla reale struttura di tali materiali risalgono ad un periodo relativamente recente. Il termine polimero, dal greco *polymeres* (dalle molte parti), fu introdotto dal chimico svedese Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) per indicare sostanze con differente massa molecolare ma con identica formula chimica. Solo nel 1920 fu scoperta dal chimico tedesco Hermann Staudinger (1881–1965) l'esistenza di sostanze ad elevata massa molecolare, dette per l'appunto macromolecole, che possiedono la stessa composizione delle molecole a basso peso molecolare da cui hanno avuto origine.

Durante il secolo scorso lo sviluppo dell'industria petrolifera e petrolchimica ha reso disponibile una gran varietà di composti organici a prezzi estremamente bassi. Ciò ha favorito lo sviluppo dei polimeri di sintesi che sono stati introdotti inizialmente per imitare e sostituire materiali più costosi, come le fibre naturali e i materiali tradizionali (legno, vetro, ceramiche, ecc.). Un classico esempio è l'invenzione del nylon come sostituto della seta naturale. Partendo da questi inizi i polimeri vennero sviluppati con caratteristiche differenti e migliori rispetto ai prodotti naturali che intendevano sostituire. Con lo sviluppo delle conoscenze sulle relazioni tra proprietà e struttura, si sono prodotti e si producono nuovi materiali a base di polimeri sintetici con specifiche ed elevate prestazioni. Questi sviluppi hanno avuto un enorme impatto nel nostro modo di vivere quotidiano e oggi i polimeri di sintesi vengono utilizzati in numerosissimi campi.

Verso la fine degli anni '60 la produzione di fibre sintetiche ha superato quella delle fibre naturali, alla fine degli anni '70 il volume delle materie plastiche prodotte ha superato quello dell'acciaio, facendo prevedere che, nei materiali del futuro, il ruolo dei polimeri di sintesi diventerà sempre più rilevante. Tra questi una notevole importanza rivestono i materiali polimerici semicristallini. La presenza di cristallinità influenza

profondamente le proprietà d'uso di un materiale polimerico. A tal proposito basti pensare che la maggior parte dei polimeri naturali sono semicristallini. Ciò emerse fin dai primi studi condotti sulla cellulosa. Sono semicristallini anche i materiali fibrosi di origine proteica (seta, lana, etc.) e la gomma naturale, che cristallizza facilmente sotto stiro. Grazie alle ricerche condotte negli ultimi cinquanta anni e all'introduzione di opportuni catalizzatori, oggi disponiamo di tutta una serie di polimeri, la cui regolarità nella struttura interna si riflette nella regolarità della struttura tridimensionale.

CAPITOLO 1

I POLIMERI NELLO STATO CRISTALLINO

1.1 Introduzione

Molte delle proprietà dei materiali polimerici derivano dal loro elevato peso molecolare, cioè dall'essere costituiti da un lungo concatenamento di atomi.

Le proprietà chimico-fisiche di un polimero dipendono non solo dalla struttura *primaria*, cioè da come gli atomi sono legati per formare le catene, ma anche dal modo in cui le catene si dispongono nello spazio, stabilendo tra di esse delle interazioni reciproche.

Tali interazioni sono ottimizzate quando le catene formano una fase cristallina, che per definizione è caratterizzata da ordine a lungo raggio. Quando ciò si verifica, a partire da un'unità strutturale, la cella, è possibile ricostruire l'intero cristallo tramite operazioni di traslazione lungo le tre direzioni dello spazio.

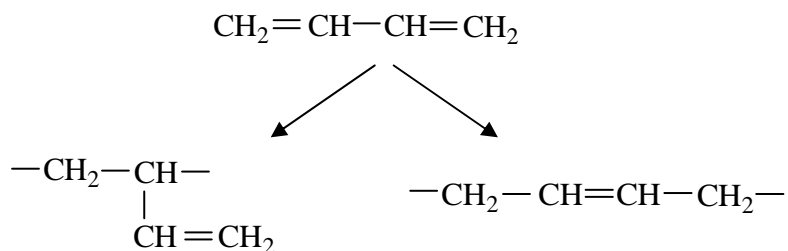
Lo stato cristallino è quindi caratterizzato dalla presenza di ordine tridimensionale.

1.2 Costituzione e configurazione dei polimeri cristallini

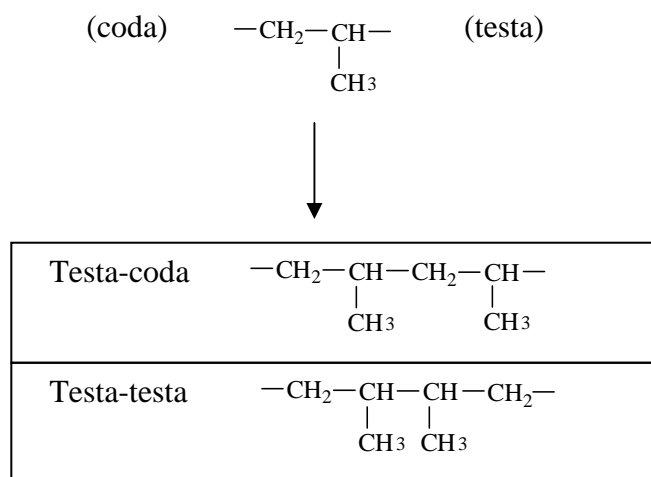
È ben noto che i requisiti generali per cui un polimero possa cristallizzare sono la regolarità costituzionale e configurazionale di lunghe sequenze di unità monomeriche.^{1,2} Questo implica che, per lunghe sequenze di monomeri polimerizzati, tutte le unità ripetenti hanno la stessa struttura chimica. Inoltre, qualora una unità monomerica può assumere differenti configurazioni, la successione delle configurazioni deve essere regolare.

La regolarità costituzionale implica le molecole di cui sono costituite le catene polimeriche possono essere descritte tramite un'unica specie di unità costituzionale, in un singolo arrangiamento sequenziale.³

Spesso da un unico monomero si possono ottenere due o più unità costituzionali come, per esempio, nel caso del butadiene che può dar luogo a due unità costituzionali diverse:

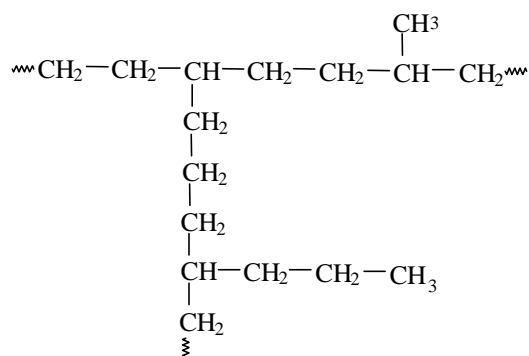


Affinchè un polimero sia regolare è necessario che la polimerizzazione porti alla formazione di un'unica unità costituzionale. Questo però non è sufficiente, in quanto è necessario che sia regolare anche l'orientamento di tali unità all'interno della catena. Infatti, un monomero vinilico, quale per esempio il propilene, può avere due diversi orientamenti nella catena. Di seguito sono riportati due diversi orientamenti:

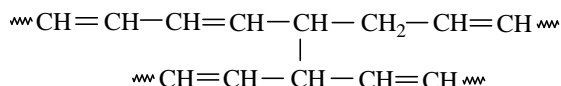


Per i polimeri vinilici regolari del tipo testa-coda, un diverso orientamento di un'unità monomerica, del tipo per esempio testa-testa, rappresenta un difetto costituzionale.

Un altro tipo di difetto chimico è dovuto alle ramificazioni, che porta alla formazione di catene laterali più o meno lunghe, come mostrato di seguito:

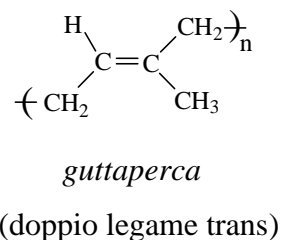
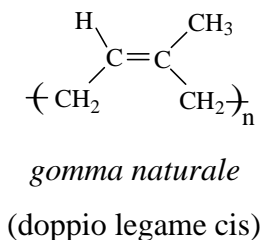


Si possono anche avere dei legami chimici tra due catene (legami a ponte):



I legami a ponte creano delle particolari proprietà meccaniche. L'elasticità nella gomma, per esempio, è dovuta proprio alla presenza di tali legami.

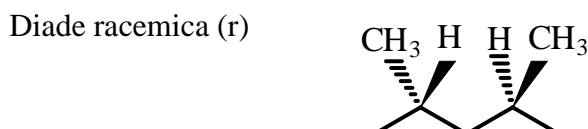
Se non vi sono difetti costituzionali si dice che la catena è regolare. Ma la regolarità non è sufficiente a garantire l'ordine tridimensionale e quindi la cristallinità di un polimero. Bisogna che vi sia ordine anche nella successione delle configurazioni degli atomi di carbonio terziari della catena; bisogna cioè che vi sia *stereoregolarità*. Infatti, le unità possono avere la stessa costituzione e lo stesso orientamento all'interno della catena, ma differire nella cosiddetta configurazione o disposizione relativa degli atomi nello spazio. Infatti, ogni qualvolta si ha lungo la catena un doppio legame, si possono avere due diverse configurazioni, che determinano la regolarità configurazionale del polimero stesso. I due poliisoprene presenti in natura, per esempio, si differenziano per la configurazione del doppio legame della catena.



Analogamente quando lungo la catena vi sono atomi di carbonio asimmetrici, il polimero può essere caratterizzato da un maggiore o minore grado di regolarità stereochimica.

La presenza di atomi di carbonio asimmetrici è diffusissima nei polimeri naturali. Per tali polimeri la configurazione degli atomi di carbonio è univocamente determinata. Anche per i polimeri sintetici è oggi possibile ottenere regolarità chimica e stereochimica. Facendo riferimento ai polimeri vinilici, per ogni coppia di unità monomeriche adiacenti (*diade*), si possono avere due diverse configurazioni relative degli atomi di carbonio terziari. Se tali atomi hanno la stessa configurazione la diade viene detta *meso* (*m*), se le configurazioni relative sono opposte la diade viene detta

racemica (*r*). Di seguito sono mostrate le due possibili diadi per un polimero a costituzione regolare del propilene:



Un polimero viene detto isotattico se le diadi sono per la maggior parte meso; viceversa viene detto sindiotattico se le diadi sono per la maggior parte racemiche. Se invece non vi è nessuna prevalenza, ma vi è una distribuzione statistica di diadi diverse, allora si dice che il polimero è atattico. A questo punto è facile comprendere che una diade meso rappresenta un difetto stereochimico per un polimero sindiotattico, mentre una diade racemica rappresenta un difetto per un polimero isotattico.

Un modo utile di classificare le possibili configurazioni è associato con la chiralità dei legami chimici piuttosto che degli atomi.¹ Siano l_1 e l_2 due legami adiacenti ad un atomo di carbonio C_i , che porta due differenti sostituenti R_1 e R_2 (figura 1.1). I due legami l_1 e l_2 sono chirali anche se l'atomo C_i non è asimmetrico. Un legame adiacente ad un centro di stereoisomeria C_i lungo una catena $C_{i-1}-C_i-C_{i+1}$ è definito con il segno (+) quando, guardando lungo il legame $C_{i-1}-C_i$ o $C_{i+1}-C_i$, vediamo i sostituenti R_1 , R_2 , C_{i+1} o R_1 , R_2 , C_{i-1} succedersi l'un l'altro in senso orario,¹ con la convenzione che R_1 è più ingombrante di R_2 .⁴ (figura 1.1). Se questi sostituenti si succedono l'un l'altro in senso antiorario, il legame è definito con il segno (-).¹ È evidente dalla figura 1.1 che se il legame l_1 ha carattere (+) rispetto al centro di stereoisomeria C_i , l_2 deve avere carattere (-) e viceversa.

Due unità monomeriche hanno la stessa configurazione se i legami adiacenti ai centri di stereoisomeria tetraedrici sono caratterizzati dallo stesso carattere (+) e (-); essi sono enantiomorfi se i segni (+) e (-) sono invertiti (figura 1.2a).¹ La stereoregolarità di una catena polimerica implica una successione regolare di coppie di legami (+) e (-).

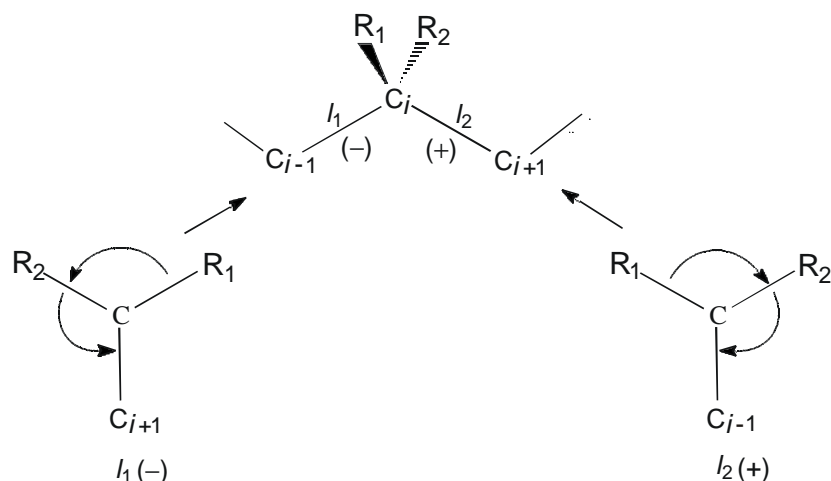


Figura 1.1. Definizioni dei legami (+) e (-) adiacenti ad un centro di stereoisomeria tetraedrico.

Polimeri isotattici sono caratterizzati da un concatenamento regolare di unità monomeriche aventi la stessa configurazione, quindi da una successione regolare di legami (+) e (-) (figura 1.2b). Polimeri sindioatttici sono caratterizzati da un concatenamento regolare di unità monomeriche aventi alternativamente configurazioni enantiomorfe, che produce coppie di legami adiacenti aventi lo stesso segno (figura 1.2c).¹

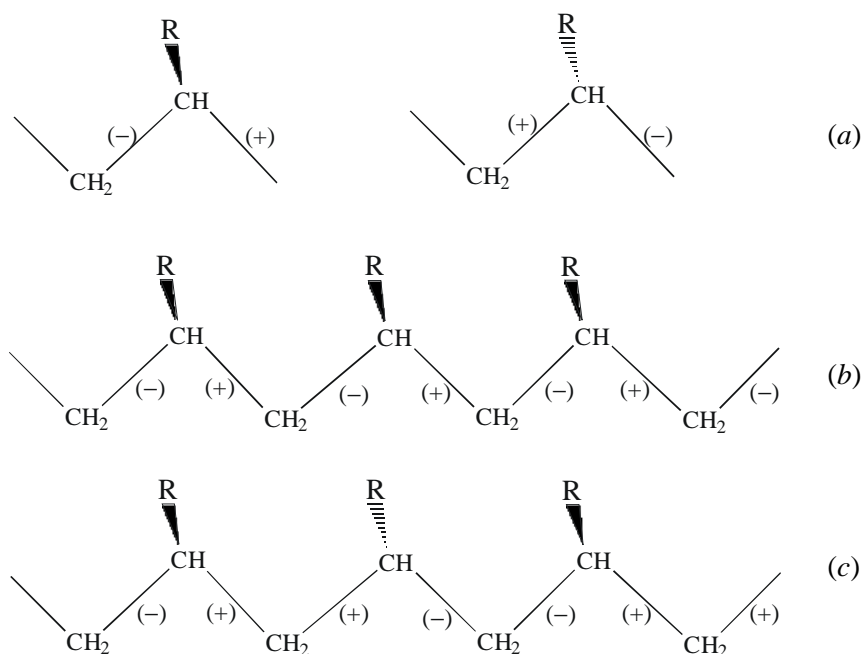


Figura 1.2. (a) Unità viniliche con configurazioni enantiomorfe e sequenze di legami (+) e (-) in polimeri (b) isotattici e (c) sindiotattici.

Sebbene le definizioni di polimeri isotattico, sindiotattico e atattico, sono ben definite in termini di successioni di diadi *meso* (*m*) e *racemo* (*r*),⁵ in accordo alle regole Union of Pure Applied Chemistry (IUPAC), il simbolismo (+) e (-) dei legami permette il facile trattamento delle possibili configurazioni in casi di ogni complessità.¹ Il carattere (+) o (-) dei legami in una catena polimerica è strettamente relazionata alla accessibilità delle conformazioni *gauche*⁺ o *gauche*⁻ dei legami e, quindi, alla formazione delle conformazioni elicoidali destra o sinistra.¹

Quando una unità monomerica contiene più di un centro di stereoisomeria tetraedrico, la configurazione relativa dei centri deve essere definita. Nel caso di due centri di stereoisomeria adiacenti, per esempio, -CHA-CHB-, con A≠B, due segni configurazionali possono essere assegnati ai legami che connettono i centri (figura 1.3a). Le coppie (+, +) o (-, -) definiscono la configurazione relativa *threo*, mentre le coppie (-, +) o (+, -) definiscono la configurazione relativa *erythro*¹ (figura 1.3a). Polimeri stereoregolari del tipo -(CHA-CHB)_n-, possono essere didattici.⁶ Una successione alternata regolare di legami (+, +) e (-, -) corrisponde ad un polimero *threo* diisotattico, la successione regolare di legami (+, -) corrisponde ad un polimero *erythro* diisotattico, e la successione ...(-, -)(+, -)(+, +)(-, +)... corrisponde al polimero disindiotattico (figura 1.3b).^{5,6}

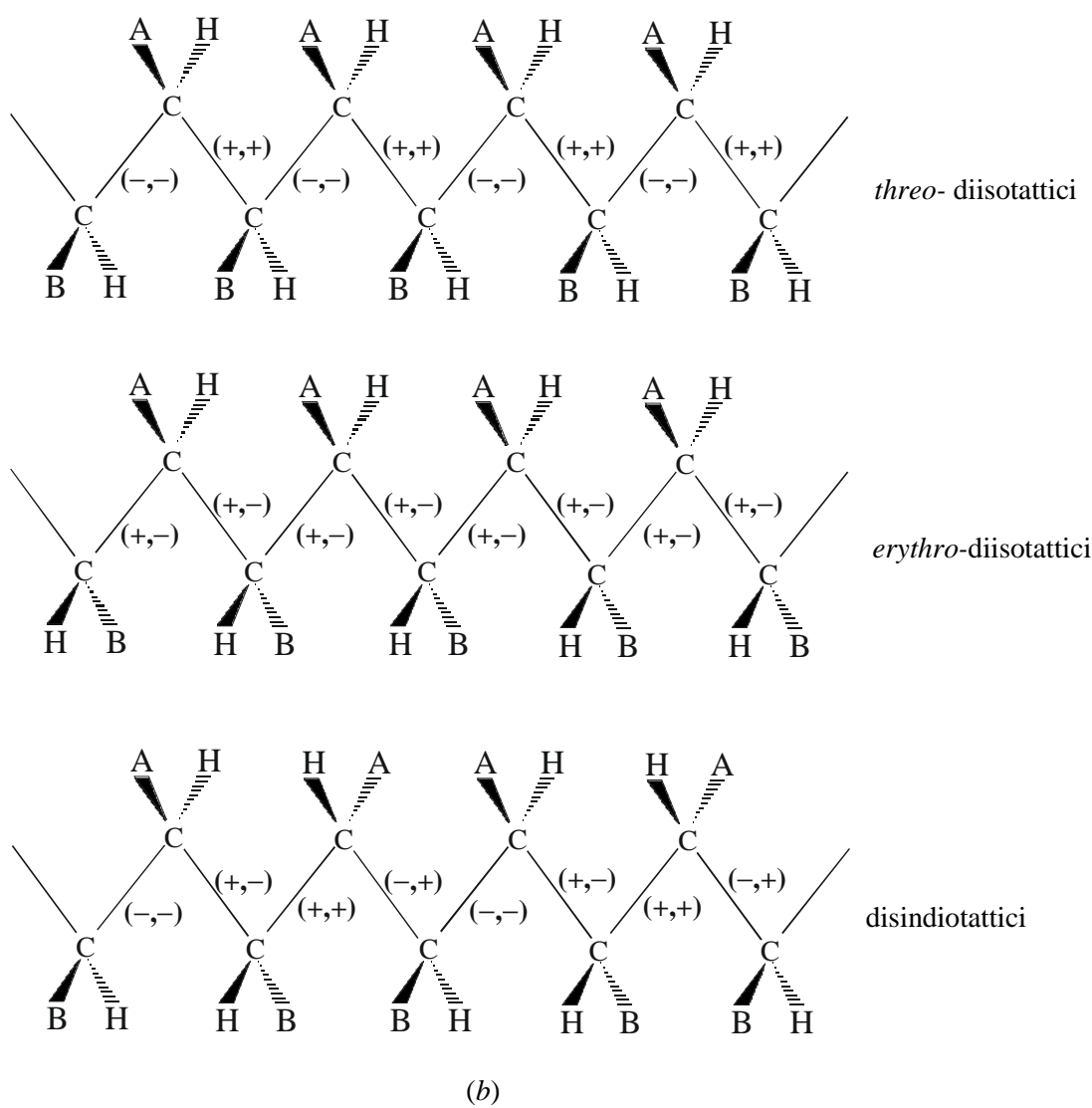
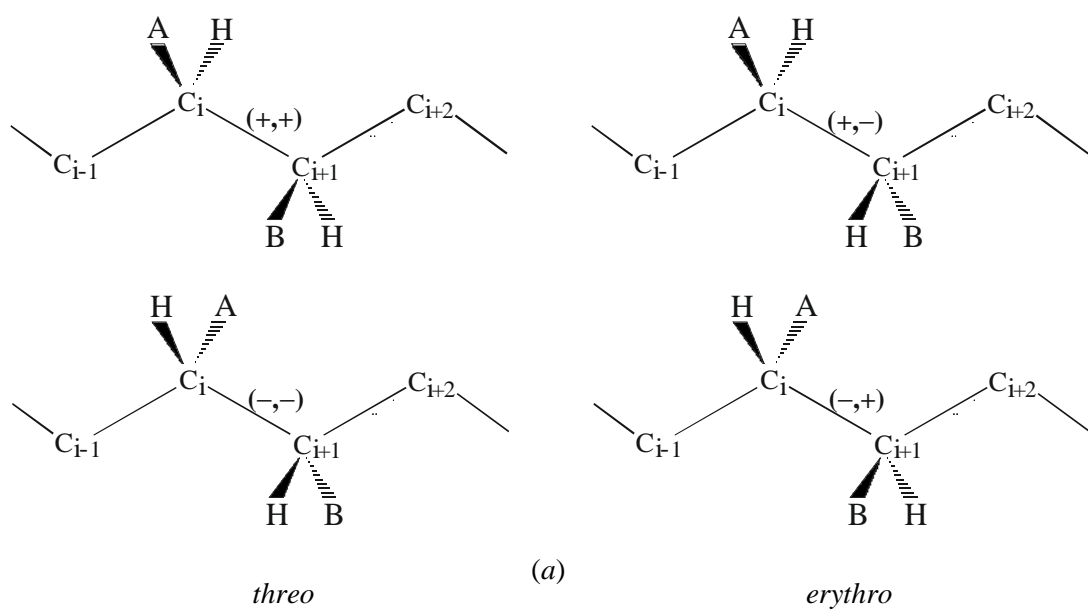


Figura 1.3. (a) Configurazioni relative *threo* e *erythro* e (b) successioni dei legami (+) e (-) nei polimeri *threo*- diisotattici, *erythro*-diisotattici, e disindiotattici.

1.3 Conformazione di catene polimeriche nello stato cristallino

Per conformazione si intende la disposizione degli atomi nello spazio ottenuta tramite rotazione intorno ai legami singoli.

La conformazione assunta dalle catene polimeriche nello stato cristallino dipende dalla configurazione dei centri di stereoisomeria presenti lungo le catene ed è definito da due principi base.^{1,2,7-9.}

Principio di equivalenza: “La conformazione di una catena polimerica nello stato cristallino è definita da una successione di unità strutturali equivalenti che occupano posizioni geometricamente (non necessariamente cristallograficamente) equivalenti rispetto all’asse di catena.” L’asse di catena è parallelo ad un asse cristallografico del cristallo. Tali unità strutturali coincidono spesso con l’unità monomerica, oppure in casi più rari con metà o con due unità monomeriche. In questo modo singole parti della catena occupano posizioni equivalenti, così come accade per le molecole piccole allo stato cristallino. Affinchè vi sia una struttura periodica rispetto all’asse di catena è necessario non solo che le unità strutturali siano chimicamente e stericamente uguali, ma anche che sia uguale la loro conformazione. Questo significa che, quando le catene sono allo stato cristallino, si ha una successione periodica dei valori assunti dagli angoli torsionali e quindi, in definitiva, una conformazione regolare.¹

Principio della minima energia interna conformazionale: “La conformazione di una catena polimerica nel cristallo corrisponde ad uno dei minimi dell’energia interna conformazionale di una catena isolata soggetta ai vincoli imposti dal principio di equivalenza”. Sulla base di questo principio è possibile prevedere la conformazione assunta da un polimero nel cristallo, calcolando l’energia conformazionale di una catena isolata soggetta alle restrizioni imposte dal principio di equivalenza. I minimi energetici che si trovano attraverso calcoli di questo tipo corrispondono molto spesso a conformazioni realmente assunte dalle catene nello stato cristallino. In questo modo è possibile per esempio trovare che la conformazione assunta dal polipropilene isotattico è quella di un’elica ternaria, così come per il polipropilene sindiotattico si trovano due possibili conformazioni (elicoideale e *trans* planare). In quest’ultimo caso le due conformazioni di minima energia sono state prima trovate attraverso i calcoli di energia conformazionale e poi confermate sperimentalmente.¹⁰

La necessaria equivalenza geometrica di unità strutturali lungo un asse permette di definire i possibili tipi di simmetrie geometriche che una macromolecola lineare può

raggiungere nello stato cristallino. La conformazione di una macromolecola è generalmente definita in termini della sua simmetria e, precisamente, dei gruppi di simmetria di ripetizione lineari.^{1,5,11} Tredici gruppi di ripetizione lineari sono stati definiti.¹ I possibili elementi di simmetria per una conformazione di catena devono essere compatibili con la costituzione e configurazione chimica. Per esempio, gli elementi di simmetria *screw* (*s*) e piano *glide* (*c*) corrispondenti ai gruppi di ripetizione lineari $s(M/N)$, $s(M/N)2$, tc , e tcm sono i soli possibili per i polimeri vinilici.¹² La ripetizione *screw* di M unità strutturali in N giri dell'elica è caratterizzata da una rotazione di $t = 2\pi(N/M)$ (unità *twist*) intorno all'asse di catena (*c*) e da una traslazione $h = c/M$ (unità *height*) lungo l'asse di catena. La simmetria di catena $s(M/N)$ è compatibile solo con la configurazione isotattica, mentre le simmetrie di ripetizione lineari $s(M/N)2$, tc , e tcm sono compatibili solo con la configurazione sindiotattica.¹

I polimeri che mostrano modificazioni mesomorfe cristalline, caratterizzate da catene in conformazioni disordinate, sono eccezioni al principio di equivalenza.

Una volta assegnata la simmetria della catena di un polimero cristallino avente una configurazione regolare, la reale conformazione assunta dalla catena è determinata da fattori energetici, come definito dal principio della minima energia interna conformazionale. In molecole sature, conformazioni *trans* e *gauche* dei legami sono favorite.¹³ Deviazioni da queste conformazioni possono essere indotte da interazioni intramolecolari tra gli atomi dei dintorni, con i gruppi laterali come ad esempio in polimeri isotattici. Gli effetti di impacchettamento generalmente non influenzano la conformazione delle catene purchè l'energia conformazionale della catena isolata corrisponda ad un profondo minimo energetico.

Quando le differenze energetiche tra differenti conformazioni di una catena isolata sono basse, le interazioni intermolecolari possono influenzare la scelta della conformazione nel cristallo.

Le conformazioni elicoidali trovate nei cristalli di polimeri isotattici possono essere facilmente spiegate dall'applicazione di questi principi. Nel caso del polipropilene isotattico (iPP), la configurazione corrisponde ad una successione alternata di legami (+) e (-) (figura 1.4a). Se θ_1 e θ_2 sono gli angoli di torsione di due legami successivi della catena, il principio di equivalenza impone che unità monomeriche successive assumono conformazioni equivalenti nello stato cristallino e quindi legami successivi assumono gli stessi angoli di torsione θ_1 e θ_2 .

In accordo a quanto detto precedentemente, gli angoli di torsione θ_1 e θ_2 tendono ad essere *trans* (T) o *gauche* (G). Le interazioni intramolecolari impongono alcuni vincoli ben definiti;¹ in particolare, i legami (+) tendono ad assumere solo conformazioni G^+ o T, mentre i legami (-) tendono ad assumere solo conformazioni G^- o T. In ogni caso, i legami G^+ non possono essere seguiti da legami G^- , e le coppie degli angoli di torsione θ_1 e θ_2 adiacenti all'atomo di carbonio metilenico non possono essere TT per un polimero isotattico e non possono essere TG o GT per un polimero sindiotattico. Queste condizioni impongono che le sole possibili conformazioni per il polipropilene isotattico sono $(TG^-)_n$ e $(G^+T)_n$, corrispondenti rispettivamente a conformazioni elicoidali "threefold" destra e sinistra.¹⁴

Nel caso del polipropilene sindiotattico (sPP), la configurazione corrisponde ad una successione alternata di coppie di legami (+), (+) e (-), (-) (figura 1,4b). Se θ_1 e θ_2 sono gli angoli di torsione di due legami successivi della catena, il principio di equivalenza impone che le sole possibili successioni degli angoli di torsione sono quelle mostrate in figura 2.4b, $\dots\theta_1\cdot\theta_1\mid\theta_2\cdot\theta_2\mid\theta_1\cdot\theta_1\mid\theta_2\cdot\theta_2\dots$, $\dots\theta_1\cdot\theta_2\mid-\theta_1\cdot-\theta_2\mid\theta_1\cdot\theta_2\mid-\theta_1\cdot-\theta_2\dots$, e $\dots\theta_1\cdot\theta_1\mid-\theta_1\cdot-\theta\mid\theta_1\cdot\theta_1\mid-\theta_1\cdot-\theta_1\dots$, corrispondenti, rispettivamente alle simmetrie $s(M/N)2$, tc , e tc_m (i punti e le barre verticali indicano, rispettivamente, la posizione dei gruppi CH_2 e CH). Nella simmetria $s(M/N)2$ due unità monomeriche successive sono collegate da assi di rotazione "twofold" perpendicolari all'asse di catena e centrati sugli atomi di carbonio metilenici. In accordo al principio della minima energia interna conformazionale, le possibili conformazioni sono $(TTG^+G^+)_n$ e $(G^-G^-TT)_n$, corrispondenti rispettivamente a conformazioni elicali "twofold" destra e sinistra, trovate nei cristalli delle forme polimorfe più stabili del sPP,^{15, 16} e $(TTTT)_n$, corrispondente alla conformazione *trans* planare.^{17, 18} Nelle simmetrie tc e tc_m due unità monomeriche successive sono collegate da un piano *glide* parallelo all'asse di catena, in modo che gli angoli di torsione θ_1 e θ_2 in due unità monomeriche successive hanno valori opposti.

Quando un piano *mirror* perpendicolare all'asse di catena, che attraversa un atomo di carbonio di un metino, è anche presente (simmetria tc_m), $\theta_2 = \theta_1$. Siccome le successioni G^+G^- e TG sono proibite, il principio della minima energia interna conformazionale impone che, per le simmetrie tc e tc_m , la sola conformazione possibile è $(TTTT)_n$, corrispondente alla conformazione *trans* planare completamente estesa (figura 1.4b).

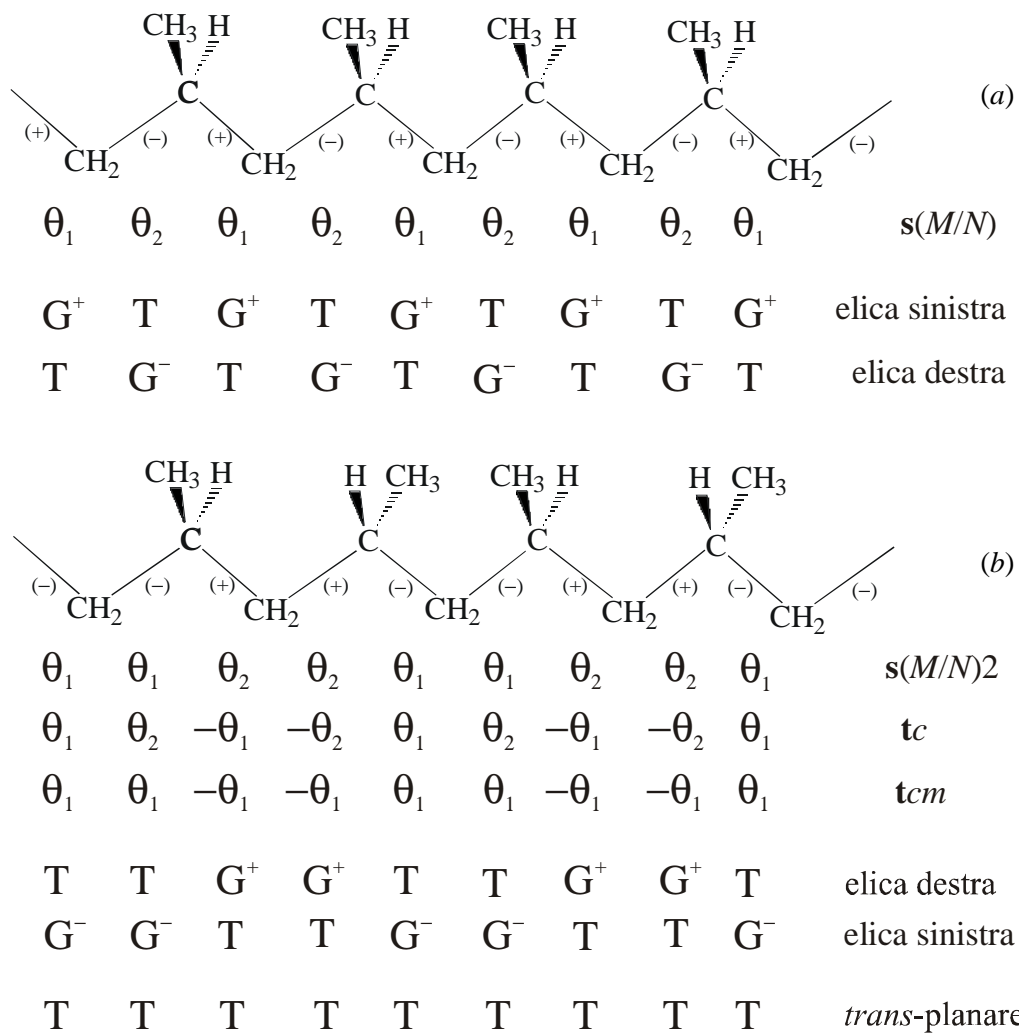


Figura 1.4. Simmetrie di ripetizione lineari, in accordo al principio di equivalenza, e le corrispondenti possibili conformazioni, in accordo al principio della minima energia conformazionale per il polipropilene isotattico (a) e sindiotattico (b) (T = *trans*, G = *gauche*).

1.4 Impacchettamento di macromolecole nei cristalli polimerici

Il principio di equivalenza e il principio della minima energia interna conformazionale permettono di stabilire la conformazione assunta da una catena di polimero stereoregolare nello stato cristallino. Le regole generali riguardanti il modo di impacchettamento dei polimeri nei cristalli sono già stati descritti da Corradini.¹ Quando interazioni elettrostatiche non forti sono presenti, i cristalli polimerici sono generalmente costruiti secondo il *principio del vicino impacchettamento*,¹⁹ che stabilisce che *l'impacchettamento delle molecole nei cristalli è dominato dalla condizione che la distanza più vicina tra atomi non legati è definita dai loro raggi di van der Waals*. Kitajgorodskij ha mostrato che, per composti organici a basso peso molecolare, il vicino impacchettamento corrisponde al minimo libero energetico, cioè, la struttura cristallina di una molecola corrisponde ad uno dei minimi dell'energia di una superficie multidimensionale.¹⁹

Il principio del vicino impacchettamento implica che i minimi energetici sono vicini ai minimi di un volume superficiale multidimensionale, provvisto che le distanze tra gli atomi confinanti di differenti molecole sono non più basse delle distanze di van der Waals.

Oltre ai fattori energetici, definiti dal principio del vicino impacchettamento, anche i fattori entropici intervengono nel determinare il modo secondo cui le molecole si impacchettano. Una molecola tende a mantenere parte dei suoi elementi di simmetria nel cristallo, provvisto che questo non causi una grossa perdita di densità. In una posizione più simmetrica una molecola ha una più grande libertà vibrazionale, cioè la struttura corrisponde ad un minimo energetico più ampio.¹⁹

Nel caso dei polimeri l'applicazione del principio del vicino impacchettamento è più semplice che nel caso dei composti a basso peso molecolare perché, la conformazione nota della catena permette di determinare la struttura lungo la direzione corrispondente all'asse di catena.¹ In ogni caso, se gli elementi di simmetria delle catene sono compatibili col cristallo, essi sono generalmente mantenuti nel reticolo cristallino, cosicché il problema è piuttosto semplificato. In questo caso, in verità, atomi geometricamente equivalenti appartenenti a differenti unità strutturali della stessa catena possono assumere posizioni equivalenti rispetto ai corrispondenti atomi delle catene vicine, cioè, essi divengono cristallograficamente equivalenti.¹ In conformità a questi

principi, che partono dalla configurazione e dalla conformazione delle catene, è possibile predire teoricamente il modo di impacchettamento dei polimeri.¹

I principi generali, che regolano la conformazione e il modo di impacchettamento delle macromolecole, sono molto utili e validi nella descrizione di strutture ideali, ordinate, dove le catene aventi costituzione, configurazione e conformazione regolari impacchettano secondo un certo gruppo spaziale. Nella descrizione di queste strutture ideali questi principi sono stati considerati per lungo tempo come i principi base della cristallografia dei polimeri:

1. Un polimero cristallino deve essere stereoregolare.
2. le catene devono essere parallele.
3. La simmetria della catena tende ad essere mantenuta nel reticolo cristallino, e la simmetria locale diviene simmetria cristallografica.

Sono però possibili delle eccezioni a questi principi. Tali eccezioni si verificano, per esempio, per quei polimeri in cui si ha isomorfismo delle unità monomeriche che hanno differente costituzione o configurazione. È il caso, per esempio, di quei copolimeri per i quali, pur non essendoci regolarità costituzionale, la presenza delle unità comonomeriche lascia approssimativamente invariata la forma della catena nello stato cristallino. Per esempio, questo si verifica per i copolimeri isotattici del butene con 3-metilbutene e dello stirene con *o*-fluorostirene, che sono cristallini nell'intero intervallo di composizione.¹ L'isomorfismo di unità comonomeriche avviene anche in copolimeri dell'acetaldeide e *n*-butiraldeide, che sono cristallini in tutto l'intervallo di composizione.²⁰ Analogo isomorfismo di unità comonomeriche è stato osservato nei copolimeri del *trans*-1,4-butadiene con il 1,3-pentadiene.²¹ Questi esempi indicano che la necessità della regolarità della configurazione chimica (stereoregolarità) è più restrittiva di quella concernente la regolarità nella costituzione chimica affinché un polimero possa cristallizzare.¹ In ogni caso è stato chiarito che anche polimeri stereoirregolari o caratterizzati da una conformazione disordinata possono cristallizzare.

I difetti conformazionali possono formarsi durante il processo di cristallizzazione in dipendenza di parametri quali, per esempio, la temperatura, la pressione, la concentrazione del solvente e il peso molecolare. Durante il processo di cristallizzazione segmenti di catena conformazionalmente flessibili si avvicinano e formano agglomerati di catene parallele da cui si originano domini ordinati, detti cristalliti. La loro interconnessione è assicurata dal fatto che ogni catena prende parte alla formazione di più cristalliti. In ogni cristallita esiste ordine tridimensionale, mentre

nello spazio tra i cristalliti non vi è periodicità tridimensionale, ma una matrice amorfa costituita da materiale disordinato, che può essere descritto come un agglomerato di catene conformazionalmente disordinate e sottoraffreddate.²² Altri difetti conformazionali possono essere indotti dall'esistenza di difetti chimici e/o stereochimici. Tali difetti modificano la conformazione localmente, generando dei cambiamenti nella forma della catena che possono essere più o meno compatibili con lo stato cristallino. In questi casi l'ordine tridimensionale a lungo raggio può essere mantenuto anche quando è presente il disordine nella conformazione della catena polimerica. Al limite, se i difetti chimici e stereochimici sono numerosi, la catena non può assumere una conformazione regolare e quindi la cristallizzazione è impedita.

Queste modificazioni disordinate possono, in ogni caso, essere ben studiate, e la natura e l'ammontare del disordine presenti nella struttura possono essere descritti.

L'osservazione della mancanza di simmetria nelle strutture ordinate di polimeri è strettamente relazionata alla possibilità dell'osservazione diretta degli arrangiamenti locali delle catene di polimero. Lo studio della struttura cristallina dei polimeri, attraverso la tradizionale tecnica di diffrazione dei raggi X, porta a modelli di impacchettamento che descrivono l'ordine nel lungo raggio. L'arrangiamento locale delle catene di polimero, è, generalmente, non accessibile con la diffrazione dei raggi X. Di recente, l'uso della diffrazione elettronica e la spettroscopia allo stato solido ¹³C NMR ha permesso l'osservazione diretta dell'arrangiamento locale delle catene e nuovi fenomeni come la rottura della simmetria e la frustrazione²³ sono stati rivelati.

Dal momento che questi nuovi interessanti fenomeni che controllano il modo di impacchettamento dei polimeri sono stati trovati, la validità di principi base della cristallografia dei polimeri sta diventando più debole. In particolare, noi sappiamo che:

1. Un polimero atattico può cristallizzare, per esempio come nel caso del poliacrilonitrile, la cui cristallizabilità è stata spiegata sulla base di conformazioni locali, che producono catene estese e diritte.²⁴
2. In un polimero cristallino le catene possono essere non parallele; per esempio, la struttura della forma γ del polipropilene isotattico è caratterizzato dall'impacchettamento di catene perpendicolari vicine.^{25, 26}
3. L'alta simmetria delle catene può essere rotta nei reticoli cristallini limite-ordinati di polimeri (rottura della simmetria).

1.5 Il polimorfismo nei materiali polimerici

Il polimorfismo è un fenomeno molto diffuso nei polimeri. Infatti gran parte dei polimeri cristallini sono polimorfi, possiedono cioè più di una forma cristallina.

È possibile distinguere tre tipi principali di polimorfismo nei polimeri:

- 1) polimorfismo dovuto a differenti conformazioni di catena, corrispondenti a differenti minimi energetici;
- 2) polimorfismo dovuto a differenti conformazioni di catena, all'interno dello stesso minimo energetico;
- 3) polimorfismo dovuto a differenti modi di impacchettamento delle catene con la stessa conformazione;

Quando esistono conformazioni della catena quasi isoenergetiche si può verificare un fenomeno di polimorfismo del primo tipo (*polimorfismo conformazionale*). Possono, cioè, esistere forme polimorfe caratterizzate da differenti conformazioni della catena.¹ Tali forme polimorfe sono tipiche, per esempio, del polistirene sindiotattico (*s*-PS) che presenta le catene in conformazione *trans*-planar nelle forme cristalline α e β ²⁷ mentre la conformazione delle catene è elicoidale a simmetria $s(2/1)2$ nelle forme cristalline γ , δ e nelle forme clatrate.^{28, 29}

Comportamenti simili sono stati osservati anche per polimeri isotattici. Il polistirene isotattico (*i*-PS), per esempio, sotto opportune condizioni sperimentali, può produrre gel cristallini nei quali le catene assumono una conformazione quasi completamente estesa^{30,31} molto vicina alla *trans*-planare, invece che la classica conformazione elicoidale ternaria.³²

Per entrambi i polimeri le diverse conformazioni che caratterizzano il polimorfismo sono completamente differenti e corrispondono a zone diverse di minimo della mappa di energia conformazionale.

In altri casi, come per esempio per il poli-1-butene isotattico le forme polimorfe sono caratterizzate da conformazioni leggermente differenti, corrispondenti a piccole variazioni nella sequenza degli angoli diedri lungo la catena principale. Tali conformazioni (elica 3/1 nella forma I, elica 11/3 nella forma II e elica 4/1 nella forma III) si trovano all'interno della stessa regione di minimo della superficie multidimensionale di energia.³³ Ci troviamo di fronte a fenomeni di polimorfismo di secondo tipo.

Quando invece esistono modi di impacchettamento quasi isoenergetiche delle catene con una stessa conformazione si può verificare quello che si definisce “*polimorfismo di impacchettamento*” (terzo tipo).

In molti casi la forma cristallina che si ottiene in determinate condizione è quella termodinamicamente più stabile. In alcuni casi si ottiene, invece, quella che si forma più velocemente, quella cioè cineticamente favorita. È il caso delle forme cristalline α e β del *s*-PS, caratterizzate da una stabilità molto simile. Tuttavia la forma α è cineticamente favorita e si ottiene ogni qualvolta la “memoria” di fase *a* non sia stata del tutto cancellata.^{28, 29}

In alcuni casi la presenza di polimorfismo in un materiale polimerico ne pregiudica l'applicabilità o la processabilità. Questo si verifica per esempio a causa dell'instabilità dimensionale dovuta a transizioni solido-solido. Il comportamento polimorfo di un materiale può essere, però, modificato attraverso l'aggiunta di opportune quantità di unità comonomeriche. L'influenza di tali unità sul polimorfismo può essere dovuta sia a fattori termodinamici che cinetici. Infatti, la presenza di unità comonomeriche, in generale, fa aumentare il contenuto energetico di tutte le forme cristalline, ma non della stessa quantità. Alcune conformazioni o alcuni tipi di impacchettamento potrebbero essere destabilizzati di più rispetto ad altri, oppure potrebbero essere favoriti per ragioni cinetiche.³⁴

Nel polivinilidenfluoruro (PVDF), per esempio, l'aggiunta di piccole quantità di vinilfluoruro, determina la cristallizzazione dal fuso nella forma β piezoelettrica, invece che nella α , come succede normalmente nell'omopolimero.³⁵

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. P. Corradini. In *The Stereochemistry of Macromolecules*, A. D. Ketley, (Ed.). Marcel Dekker, New York, 1968, Vol. 3, p. 1.
2. G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.* **1960**, 15, 9.
3. P. Corradini, *Atti Acc. Lincei Rend. Fis.* **1986** S. VIII, vol. LXXX, fasc. 4.
4. R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Experientia* **1956**, 12, 93.
5. IUPAC Commission on Macromolecules Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 1101; **1981**, 53, 733.
6. G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, P. Corradini, G. Bressan, P. Ganis, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **1960**, 28, 422.
7. M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **1945**, 13, 37.
8. C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1942**, A180, 67.
9. L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **1951**, 37, 205.
10. G. Natta, P. Corradini, *Chim. Ind. (Milan)* **1963**, 45, 299.
11. P. Corradini, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **1960**, 28, 1.
12. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, *J. Polym. Sci.* **1962**, 58, 1191.
13. C. W. Bunn, D. R. Holmes, *Discuss. Faraday Soc.* **1958**, 25, 95.
14. G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.* **1960**, 15, 40.
15. G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **1960**, 28, 539.
16. P. Corradini, G. Natta, P. Ganis, P. A. Temussi, *J. Polym. Sci. Part C* **1967**, 16, 2477.
17. G. Natta, M. Peraldo, G. Allegra, *Makromol. Chem.* **1964**, 75, 215.
18. Y. Chatani, H. Maruyama, K. Noguchi, T. Asanuma, T. Shiomura, *J. Polym. Sci., Part C* **1990**, 28, 393.
19. A. I. Kitajgorodskij, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 585; *Molecular Crystals and Molecules* Academic, New York, **1973**.
20. A. Tanaka, Y. Hozumi, K. Hatada, S. Endo, R. Fujishige, *J. Polym. Sci.* **1964**, B2, 181.
21. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Lugli, *Makromol. Chem.* **1962**, 53, 52.
22. G. Zerbi *Encyclopedia of Polymer Science and Engnnering II edition* **1986**, VOL. IV, 606.

23. B. Lotz, S. Kopp, D. L. Dorset, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1996**, 322, 429.
24. P. Rizzo, F. Auriemma, G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, *Macromolecules* **1996**, 29, 8852.
25. S. Bruckner, S. V. Meille, *Nature* **1989**, 340, 455.
26. S. V. Meille, S. Bruckner, W. Porzio, *Macromolecules* **1990**, 23, 4114.
27. A. Immirzi, F. De Candia, P. Iannelli, V. Vittoria, A. Zambelli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, 9, 761.
28. G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. De Rosa, V. Petraccone, P. Corradini, *Macromolecules* **1990**, 23, 1539.
29. C. De Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Macromolecules* **1997**, 30, 4147.
30. A.J. Atkins, D.H. Isaac, A. Keller, K. J. Miyasaka, *Polymer Sci, Polymer Phys. Ed.* **1977**, 15, 211.
31. P. Corradini, G. Guerra, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Eur. Polymer J.* **1980**, 16, 1089.
32. G. Natta, P. Corradini, *Makromol. Chem.* **1955**, 16, 77.
33. P. Corradini, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Eur. Polymer J.* **1976**, 12, 831.
34. P. Corradini, G. Guerra, *Advances in Polymer Science* **1992**, 100, 183.
35. G. Guerra, G. Di Dino, R. Centore, V. Petraccone, J. Obrzut, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 2203.

CAPITOLO 2

METODOLOGIE SPERIMENTALI E DI CALCOLO

2.1 Tecniche sperimentali

Misure di diffrazione dei raggi X sono state fatte usando la radiazione K_{α} del Cu filtrata da Nickel ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). I profili di diffrazione dei raggi X di campioni non orientati sono stati raccolti con un diffrattometro automatico per polveri Philips PW3710 operando nella convenzionale geometria $\theta/2\theta$. I profili sono stati registrati generalmente mediante una scansione discontinua ("step scan") con intervalli di scansione di 0.1° , impiegando 10 secondi per ogni step. Il diffrattometro è fornito di una camera Anton-Paar TTK 450 che permette di effettuare misure a temperature diverse da quella ambiente, nell'intervallo compreso tra -193°C e 450°C , con un controllo di temperatura di $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Questa camera è stata usata per le misure a varie temperature. Una termocoppia di Pt₁₀₀ inserita nella cella vicino al campione è stata usata per il controllo della temperatura.

Spettri di diffrazione dei raggi X dei campioni orientati sono invece stati registrati con una camera cilindrica di raggio $R = 57.3 \text{ mm}$. Per questi spettri la radiazione K_{α} del Cu era monocromatizzata con un cristallo di grafite ed era incidente sul campione perpendicolarmente all'asse di fibra. Gli spettri sono stati registrati su un BAS-MS "imaging plate" e processati con un lettore digitale di immagini (FUJIBAS 1800).

I campioni orientati sono stati ottenuti per stiro di campioni presso-fusi di spessore 0.3 mm e larghezza 4 mm , e raffreddati per "quench" in acqua e ghiaccio o in azoto liquido. Gli stiri sono stati condotti in un apparecchio Minimat con velocità di stiro di $5\text{-}10 \text{ mm/min}$ a temperature variabili nell'intervallo $30\text{-}100^{\circ}\text{C}$. L'allungamento percentuale dei campioni stirati è stato valutato dalla relazione $\Delta l = [(L_f - L_i)/L_i] \cdot 100$ dove L_f e L_i sono rispettivamente la lunghezza finale ed iniziale del film.

La frazione di cristallinità x_c (%) dei campioni semicristallini è stata valutata dai profili di diffrazione dei raggi X attraverso la relazione : $x_c = A_c / (A_c + A_a) \cdot 100$, dove A_c è l'area sottesa ai picchi della fase cristallina ed A_a è l'area sottesa all'alone amorfo. Le aree sono state determinate per pesata.

Le misure di densità sono state effettuate con il metodo della flottazione, utilizzando scaglie di campione sospese in soluzione di etanolo (densità = 0.8 g/cm^3) e di potassio

iodio mercurato (II) (densità = 3.17 g/cm³) a diverse concentrazioni. Il valore di densità finale è stato ottenuto come media di tre o più misure.

L'analisi termica è stata effettuata mediante calorimetri differenziali a scansione (DSC) della Perkin-Elmer e Mettler (DSC-7), effettuando scansioni sotto un flusso di atmosfera di azoto alla velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C/min.

Gli spettri IR sono stati ottenuti con un apparecchio "Fourier Transform Infrared Spectrometer" modello 430 (FT/IR-430).

2.2 Calcolo dell'energia conformazionale

L'obiettivo dell'analisi conformazionale è il calcolo dell'energia interna di molecole nelle diverse possibili conformazioni. In genere, l'energia interna di qualunque aggregato molecolare è data dalla somma dell'energia interna delle singole molecole e della loro energia di interazione. Nel caso di molecole molto grandi, come quelle dei polimeri, può accadere che la conformazione delle molecole cambia poco in presenza di interazioni intermolecolari. In questi casi l'analisi conformazionale permette spesso di verificare che la conformazione di minima energia intramolecolare è quella che si realizza nel cristallo. I metodi più rigorosi per calcolare l'energia conformazionale di una molecola sono quelli detti 'ab initio', che consistono nell'applicazione dei metodi della meccanica quantistica. Pur essendo esatti in linea di principio essi possono richiedere tempi di calcolo lunghi, evitabili solo se si introducono certe approssimazioni. Meno rigorosi ma sufficientemente validi per molti scopi pratici, e al tempo stesso molto più semplici sono i metodi fondati sulla meccanica classica. Tali metodi si basano sull'approssimazione che il valore complessivo dell'energia intramolecolare, per una data conformazione, sia eguale alla somma di opportuni contributi indipendenti che dipendono dalle coordinate interne (angoli di torsione, angoli di valenza e distanze di legame) e dalle interazioni tra atomi non legati. L'approssimazione insita in questo metodo è collegata al fatto che i termini che vengono sommati non dovrebbero essere trattati come indipendenti. Tuttavia, in molti casi di interesse pratico la loro dipendenza reciproca è sufficientemente piccola da non incidere seriamente sui risultati.

2.2.1 La meccanica molecolare

La meccanica molecolare calcola l'energia E della generica conformazione come la somma di più contributi energetici indipendenti:

$$E = \sum E_{\theta} + \sum E_{\tau} + \sum E_b + \sum \sum_{r < s} E_{nb}(r,s)$$

Il contributo energetico E_{θ} è dovuto a torsioni attorno a legami semplici ed è funzione dell'angolo di rotazione interna θ del legame che si considera:

$$E_{\theta} = \frac{1}{2} K_{\theta} (1 + \cos n\theta)$$

dove K_{θ} ed n sono costanti che dipendono dal tipo di legame.

Il contributo energetico per la deformazione degli angoli di valenza è di solito calcolato secondo l'*approssimazione elastica* (o *armonica*). In altre parole, per un certo angolo di valenza τ la corrispondente energia è data da:

$$E_{\tau} = \frac{1}{2} K_{\tau} (\tau - \tau_0)^2$$

dove K_{τ} è una costante (costante elastica) che dipende dalla natura degli atomi che formano l'angolo di valenza e dai legami esistenti tra gli atomi, mentre τ_0 è il valore dell'angolo che corrisponde al valore minimo dell'energia di deformazione ($E = 0$ per $\tau = \tau_0$).

Anche per la deformazione delle distanze di legame si può usare l'approssimazione elastica:

$$E_b = \frac{1}{2} K_b (b - b_0)^2$$

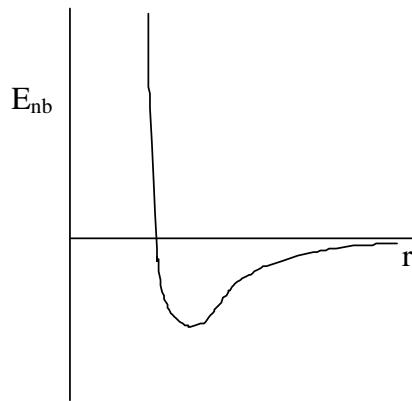
dove E_b è l'energia di deformazione, b e b_0 sono, rispettivamente, il valore generico della lunghezza di legame e quello di equilibrio a cui corrisponde la minima energia mentre k_b è la costante elastica, il cui valore dipende dal tipo di legame. E' evidente che la maggiore o minore deformabilità dei legami o degli angoli di valenza è legata al valore di k_b o k_{τ} : più grande è il valore della costante elastica, minore è la deformabilità, perché occorre spendere più energia per realizzare una stessa deformazione. In pratica, le costanti k_b sono abbastanza grandi da permettere quasi sempre di ignorare la deformabilità dei legami.

Un altro importante contributo energetico è costituito dalle interazioni tra atomi non legati ('interazioni non-bonded') E_{nb} : si assume che ogni coppia di atomi appartenenti ad una data molecola, non direttamente legati da legami chimici, e distanziati da almeno tre legami, dia origine ad una energia di interazione che dipende unicamente dalla loro

distanza. La funzione di Lennard-Jones descrive abbastanza bene questo tipo di interazione:

$$E_{nb} = A/r^{12} - B/r^6$$

dove A e B sono costanti che dipendono dal particolare tipo di atomi che interagiscono, ed r è la distanza tra gli atomi in questione. La funzione di Lennard-Jones presenta un minimo in corrispondenza della distanza di van der Waals che corrisponde alla somma dei raggi di van der Waals degli atomi.



La somma dei termini E_{nb} è estesa a tutte le coppie di atomi non legati separati da almeno tre legami.

Quanto detto è relativo al caso in cui gli atomi non posseggano cariche elettriche o momenti di dipolo permanenti. Nel caso di ioni o atomi con elettronegatività molto diversa bisogna aggiungere anche un contributo dovuto all'energia elettrostatica. L'interazione tra cariche parziali degli atomi e tra dipoli permanenti viene calcolata applicando la legge di Coulomb e attribuendo ai vari atomi delle cariche parziali. Per ogni coppia di atomi r ed s con cariche parziali q_r e q_s a distanza d l'energia di interazione elettrostatica è data da $E_d = q_r q_s / \epsilon d$, dove ϵ è la costante dielettrica del mezzo.

2.3 Procedure di calcolo: mappe dell'energia conformazionale, minimizzazioni dell'energia conformazionale e di impacchettamento

Le mappe dell'energia conformazionale sono state calcolate usando il programma Vittmod.¹ I valori dei parametri usati nei calcoli delle mappe dell'energia conformazionale sono quelli descritti da Flory.²

Le minimizzazioni dell'energia conformazionale e di impacchettamento e le simulazioni dei profili e degli spettri di diffrazione dei raggi X, sono stati fatti usando il programma Cerius² (Accelrys). Differenti funzioni di potenziale sono state usate: Universal 1.02,³ UFF_Valbond,⁴ Dreiding,⁵ MM2_85,⁶ e Compass.⁷ Il termine elettrostatico è stato calcolato per tutti i campi di forza ad eccezione di MM2_85. In accordo ai suggerimenti degli autori, le cariche elettrostatiche sono state calcolate col metodo di equilibrizzazione della carica⁸ nell'uso di Universal 1.02, UFF_Valbond, mentre Gasteiger⁹ stima le cariche nell'uso di Dreiding. Il campo di forza Compass ha un suo proprio modo di calcolare le cariche elettrostatiche. Le funzioni di potenziale utilizzate sono sempre state molto efficaci nel riprodurre sia i parametri interni sia i modi di impacchettamento delle catene di polimeri idrocarbonici.^{10-12, 13-17}

Nelle minimizzazioni dell'energia conformazionale l'energia interna della catena isolata di ogni polimero è stata calcolata con la seguente procedura. I cristalli sono stati generati usando il modulo *Crystal Builder* nei gruppi spaziali tali che le catene assumono le simmetrie desiderate. Ad esempio se le minimizzazioni dell'energia conformazionale devono essere effettuate sotto i vincoli delle simmetrie $s(2/1)2$ o tc_m della catena, i cristalli vengono generati nei gruppi spaziali ortorombici $P222_1$ o $Pbcm$ in cui le catene assumono rispettivamente le simmetrie $s(2/1)2$ o tc_m . Al fine di rendere trascurabili le interazioni tra atomi di differenti catene e per considerare esclusivamente i contributi intramolecolari sono stati usati valori molto alti (100 Å) per gli assi a e b della cella elementare. Le minimizzazioni sono state condotte attraverso il modulo *Open Force Field* usando il metodo *smart minimizer* con *standard convergence*.

L'energia di impacchettamento è stata calcolata applicando il principio della minima energia conformazionale. In base a questo principio, l'influenza delle interazioni intermolecolari sulla conformazione delle catene è di solito trascurabile e quindi la conformazione che la catena assume nel cristallo è molto vicina alla conformazione di minima energia conformazionale che assumerebbe una catena isolata. Questo principio è quasi sempre verificato per i sistemi polimerici cristallini. In ogni caso, l'energia di

impacchettamento è stata calcolata, considerando fissa la simmetria delle catene ma ottimizzando la conformazione di catena nel cristallo e gli assi della cella elementare.

La disposizione relativa delle catene è generalmente governata dal principio di impacchettamento compatto. Le molecole, cioè, si avvicinano in modo tale da minimizzare le energia di interazione intermolecolare e massimizzare la densità di impacchettamento del cristallo. Questo significa che l'impacchettamento è regolato dal principio secondo il quale la distanza tra ogni coppia di atomi non legati tende a non essere mai inferiore alla distanza di van der Waals, al fine di minimizzare la componente repulsiva dell'energia di interazione di non legame. I minimi energetici di impacchettamento generalmente corrispondono a situazioni in cui le molecole si avvicinano, in modo tale che le protuberanze di una occupino i vuoti dell'altra. Questo si verifica quasi sempre, tranne quando esistono delle interazioni direzionali, come per esempio legami ad idrogeno.

Il modulo *Analytical* è stato usato per calcolare i profili e gli spettri di diffrazione dei raggi X dei modelli strutturali ottimizzati. Un fattore termico isotropico $B = 12 \text{ \AA}^2$ o 16 \AA^2 è stato usato nei profili e negli spettri di diffrazione dei raggi X calcolati.

Gli indici di accordo R (%) sono stati calcolati secondo la formula $R = (\sum |I_o - I_c| / \sum I_o) \cdot 100$, dove I_o e I_c sono, rispettivamente, le intensità osservate e calcolate dei riflessi dei profili di diffrazione dei raggi X. I fattori R sono stati calcolati valutando le aree per pesata dei riflessi più intensi, corrette per un appropriato valore di scala.

2.4 Calcolo delle intensità

Le intensità calcolate sono state ottenute come $I_{\text{calc}} = (\sum |F_i|^2 M_i) \cdot Lp$, dove M_i è il fattore di molteplicità e la sommatoria è presa su tutti i riflessi inclusi nell'intervallo 2θ del corrispondente "spot" osservato nell'immagine di diffrazione dei raggi X. Per i calcoli dei fattori di struttura F_i è stato usato un fattore termico $B = 16 \text{ \AA}^2$ e i fattori di scattering atomici sono stati presi dal rif 18. M_i è il fattore molteplicità. Lp è il fattore di Lorentz-polarizzazione per la diffrazione dei raggi X di fibra calcolato dalla seguente formula:

$$Lp = \frac{\left(\frac{0.5(\cos^2 2\theta + \cos^2 2\theta_M)}{1 + \cos^2 2\theta_M} + \frac{0.5(1 + \cos 2\theta_M + \cos^2 2\theta)}{1 + \cos 2\theta_M} \right)}{(\sin^2 2\theta - \zeta^2)^{1/2}}$$

dove $2\theta_M = 26.6^\circ$ e rappresenta l'angolo di inclinazione del monocromatore, e $\zeta = \lambda(1/c)$.

Le intensità osservate I_o sono state valutate integrando i picchi nei profili di diffrazione dei raggi X dopo la sottrazione del contributo dovuto alla parte amorfa.

Gli angoli di diffrazione 2θ dei riflessi osservati negli spettri di fibra nella camera cilindrica sono stati ricavati attraverso la relazione:

$$\cos 2\theta = \cos (360 x/2\pi R) \cos(tg^{-1}y/R),$$

dove R è il raggio della camera cilindrica e x e y le coordinate dei riflessi sulla lastra fotografica. Per gli spettri raccolti nella camera piatta si è usata la seguente relazione:

$$2\theta = \arctg (x/D),$$

dove $D = 60.215$ mm è la distanza tra la lastra ed il campione. Le coordinate cilindriche reciproche ζ e ξ sono state ricavate dalle relazioni valide per la camera cilindrica:

$$\zeta = 1/\lambda \sin tg^{-1} (y/R) \text{ e } \xi = [2/\lambda^2 - \zeta^2 - 2/\lambda (1/\lambda^2 - \zeta^2)^{1/2} \cos (360x/2\pi R)]^{1/2}.$$

Un confronto diretto tra i profili di diffrazione dei raggi X di polvere e le intensità calcolate sono state ottenute calcolando i profili di diffrazione ($I_{calc,2\theta_i}$) dai fattori di struttura calcolati F_{hkl} dei riflessi hkl :

$$I_{calc,2\theta_i} = \sum |F_{hkl}|^2 \cdot M \cdot LP \cdot \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$$

dove la somma è estesa su tutti i riflessi hkl con angoli di Bragg $2\theta_{hkl}$ vicini al punto $2\theta_i$ del profilo e $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ è una funzione profilo adatta. È stata utilizzata una funzione profilo di tipo Gauss avente un'ampiezza a metà altezza regolata dalla funzione $H = [U \tan^2\theta + V \tan\theta + W]^{1/2}$. I parametri U , V e W sono stati ottimizzati al fine di riprodurre l'ampiezza a metà altezza dei picchi nei profili sperimentali.

2.5 Obiettivi del lavoro di tesi

È noto che catalizzatori a base di metalli di transizione promuovono la polimerizzazione per addizione di monomeri dienici, quali il butadiene e i suoi derivati metilici sostituiti, spesso, in modo stereoregolare.¹⁹ Tali monomeri avendo due doppi legami possono dare reazioni di addizione ai due atomi di carbonio consecutivi interessati dal doppio legame (addizione 1,2 o 3,4) oppure ai due atomi di carbonio terminali (addizione 1,4), dando luogo a polimeri che si differenziano per la disposizione dei doppi legami presenti in catena. In particolare nel primo caso si

avranno poliolefine in cui il doppio legame è presente nel gruppo laterale e non nella catena principale, e nel secondo caso polidieni nella cui catena principale è prevista la presenza di doppi legami seguiti da tre legami semplici.

Le poliolefine di polimeri derivanti da monomeri dienici possono dar luogo a strutture configurazionalmente regolari di tipo isotattico o sindiotattico.

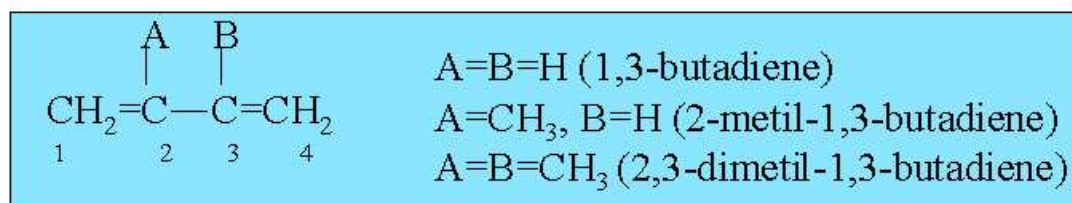
Nei polidieni i doppi legami presenti in catena possono avere configurazione *cis* o *trans*; altri potenziali centri di stereoisomeria sono i due atomi di carbonio C_{sp}^3 . I polidieni aventi configurazione regolare vengono classificati come *cis*-tattici e *trans*-tattici indipendentemente dalla presenza di altri centri di stereoisomeria.²⁰

Un esempio di polimerizzazione di addizione 1,2 (o 3,4) e addizione 1,4 sono mostrati nello schema 1 per il butadiene e alcuni dei suoi derivati metilici.

Obiettivi di questo lavoro di tesi sono lo studio conformazionale e della struttura cristallina di polimeri stereoregolari derivanti dalla polimerizzazione di monomeri dienici, quali il butadiene e i suoi derivati metilici sostituiti, che hanno caratteristiche tipiche dei materiali termoplastici e/o elastomerici.^{21,22} In particolare tale studio è stato rivolto alla comprensione dell'influenza della sostituzione di uno o più atomi di idrogeno del 1,3-butadiene con gruppi metilici sulla struttura cristallina e sul polimorfismo. La presenza di un gruppo metilico in sostituzione di un atomo di idrogeno può avere sia un'influenza destabilizzante su alcune conformazioni compatibili con lo stato cristallino fino a renderle inaccessibili, che un effetto sul modo di impacchettamento delle catene.

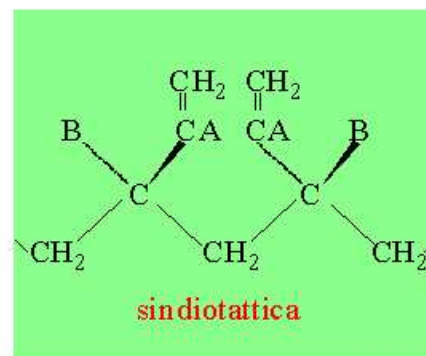
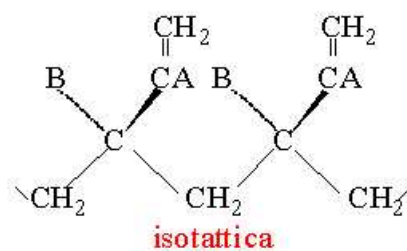
Tale studio è stato condotto utilizzando le tecniche di diffrazione dei raggi X e tecniche teoriche della meccanica molecolare per il calcolo dell'energia conformazionale e dell'energia di impacchettamento.

Inizialmente l'analisi conformazionale consente di valutare l'energia interna corrispondente alle diverse possibili conformazioni di una catena isolata di polimero nello stato cristallino. Uno studio di questo tipo presuppone l'assunzione, che è quasi sempre verificata sperimentalmente, che la conformazione della catena nello stato cristallino non sia molto diversa da una delle conformazioni di minima energia accessibili alla catena isolata, in assenza cioè, delle interazioni con le catene del reticolo cristallino.



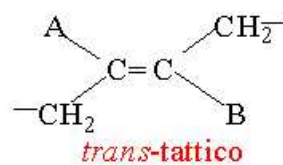
Addizione ad atomi di carbonio consecutivi interessati dal doppio legame (esempio di addizione 3,4.)

poliolefine



Addizione agli atomi di carbonio terminali

polidieni



Schema 1

L'analisi delle figure di diffrazione dei raggi X delle fibre di polimero consente di stabilire i parametri della cella elementare ed il gruppo spaziale. Tale analisi, associata al calcolo dell'energia di impacchettamento può condurre alla definizione di modelli strutturali di impacchettamento a basso costo dell'energia conformazionale e reticolare.

Studi strutturali sono stati condotti su campioni di 1,2-poli(1,3-butadiene) - $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)]_n$ - (PBD12), 3,4-poli(2-metil-1,3-butadiene) - $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]_n$ - (PMBD34), 1,2-poli(E-3-metil-1,3-pentadiene) - $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3))]_n$ - (EP3MPD12) e 1,2-poli(Z-1,3-pentadiene) - $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3))]_n$ - (ZPPD12), prevalentemente sindiotattici (sPBD12), (sPMBD34), (sEP3MPD12), (sZPPD12), per quanto riguarda le poliolefine, e sul 1,4-poli(2,3-dimetil-1,3-butadiene) - $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n$ - (PDMBD14) *cis* tattico (*cis* PDMBD14) per quanto riguarda i polidieni.

Tali polimeri sono stati sintetizzati dal gruppo di ricerca del Prof. Porri presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, usando sistemi catalitici basati su composti di ferro o cromo e alchilalluminio.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

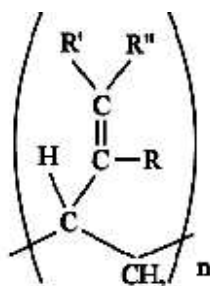
1. Reperibile presso il Dipartimento di Chimica, Monte S. Angelo, Napoli.
2. D. Y. Yoon, P.R. Sundaraarajan, P.J. Flory, *Macromolecules* **1975**, 8, 776.
3. A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024.
4. D. M. Root, C. R. Landis, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4201.
5. S. M. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8897.
6. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8127.
7. H. Sun, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7338.
8. A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3358.
9. J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron* **1980**, 36, 3219.
10. P. Corradini, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.* **1990**, 26, 157.
11. B. Pirozzi, R. Napolitano, *Eur. Polym. J.* **1992**, 28, 703.
12. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromol. Theory Simul.* **1999**, 8, 15.
13. P. Corradini, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, A. Tuzi, *Eur. Polym. J.* **1981**, 17, 1217.
14. P. Corradini, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.* **1983**, 19, 299.
15. P. Corradini, C. De Rosa, Z. Gong, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.* **1985**, 21, 635.
16. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromolecules* **1993**, 26, 7225.
17. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Polymer* **1997**, 38, 4847.
18. D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **1968**, A24, 321.
19. D. Braun. *The stereochemistry of macromolecules* (a cura di A. D. Ketley):
“Stereospecific polymerization of vinyl-type monomers and dienes by alkali-metal-based catalysts”, New York, **1967**, Vol. II, 1.
20. A. F. Halasa, M. Massiein. In *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., edited by J. I. Kroschwitz John Wiley and sons, New York, **1989**, Vol. 8.
21. D. P. Tate, T.W. Bethea. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, edited by H. F. Mark, et al., 2d ed. John Wiley and sons, New York, **1989**, Vol. 2.
22. C. De Rosa, Gong Zhì, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromolecules*, **1985**, 18, 2328.

CAPITOLO 3

POLIOLEFINE SINDIOTATTICHE DERIVANTI DA MONOMERI DIENICI

3.1 Studio delle conformazioni di catena delle poliolefine sindiotattiche derivanti da monomeri dienici nello stato cristallino

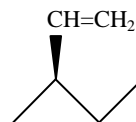
Calcoli dell'energia conformazionale nello stato cristallino sono stati effettuati per vari polimeri vinilici sindiotattici derivanti da monomeri dienici la cui formula è rappresentata nello schema 1, con R, R' and R'' = H o CH₃.



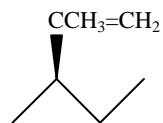
schema 1

Tali polimeri sindiotattici sono: 1,2-poli(1,3-butadiene) [sPBD12], 3,4-poli(2-metil-1,3-butadiene) [sPMBD34], 1,2-poli(E-1,3-pentadiene) [sEPPD12], 1,2-poli(E-3-metil-1,3-pentadiene) [sEP3MPD12], 1,2-poli(Z-1,3-pentadiene) [sZPPD12], 1,2-poli(Z-3-metil-1,3-pentadiene) [sZP3MPD12], 1,2-poli(4-metil-1,3-pentadiene) [sP4MPD12], 1,2-poli(3,4-dimetil-1,3-pentadiene) [sPDMPD12]. Le rappresentazioni schematiche di ognuno di questi polimeri sono riportate nello schema 2.

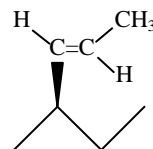
1,2-poli(1,3-butadiene) [PBD12]



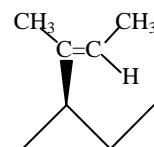
3,4-poli(2-metil-1,3-butadiene) [PMBD34]



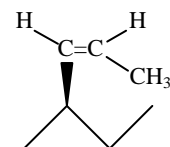
1,2-poli(E-1,3-pentadiene) [EPPD12]



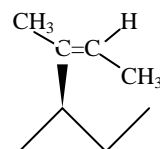
1,2-poli(E-3-metil-1,3-pentadiene) [EP3MPD12]



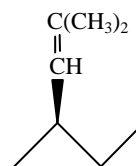
1,2-poli(Z-1,3-pentadiene) [ZPPD12]



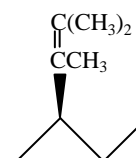
1,2-poli(Z-3-metil-1,3-pentadiene) [ZP3MPD12]



1,2-poli(4-metil-1,3-pentadiene) [P4MPD12]



1,2-poli(3,4-dimetil-1,3-pentadiene) [sPDMPD12]



schema 2

Poiché l'obiettivo di questa analisi conformazionale è quello di trovare le conformazioni di minima energia assunte dalle catene di polimero nel reticolo cristallino dei vari polimorfi, l'energia conformazionale della catena isolata è stata calcolata nel vincolo del rispetto del principio di equivalenza.¹

Questo principio assume che la conformazione di una catena polimerica nello stato cristallino è definita da una successione di unità strutturali equivalenti che occupano posizioni geometricamente equivalenti rispetto all'asse di catena.¹ Questo vuol dire che la conformazione è caratterizzata da una successione regolare di angoli di torsione.

In questo modo la conformazione di catena può essere descritta da gruppi di ripetizione lineari² che sono ottenuti combinando gli elementi di simmetria della catena nel cristallo.

3.1.1 Metodi di calcolo

Le conformazioni regolari di polimeri vinilici sindiotattici possono essere descritte da gruppi di ripetizione lineari $s(M/N)2$, corrispondente a conformazioni elicoidali, e tc e tcm , corrispondenti a conformazioni altamente estese. In pratica, le catene di polimeri altamente estese che presentano un gruppo laterale planare tendono ad assumere solo la simmetria tcm . Le sequenze degli angoli di valenza τ e degli angoli di torsione θ in due unità monomeriche consecutive per i gruppi di ripetizione lineari $s(M/N)2$ e tcm sono mostrate in figura 3.1. Per il gruppo di ripetizione lineare tcm $\tau_2 = \tau_2'$.

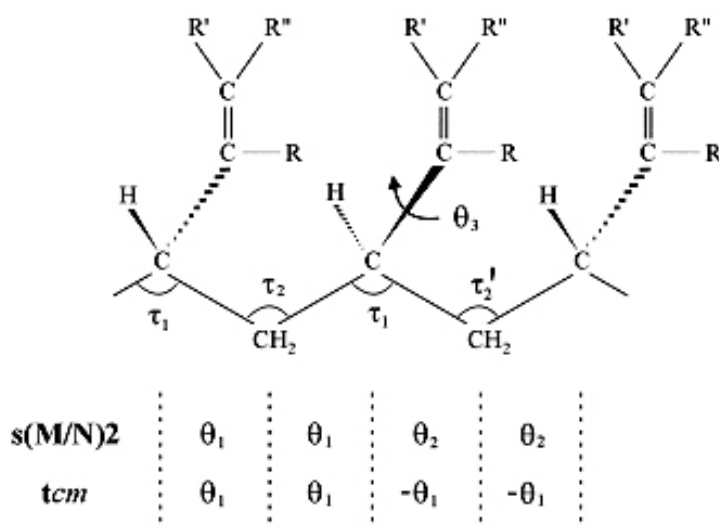


Figura 3.1. Porzione di catena dei polimeri vinilici sindiotattici studiati, con l'indicazione dei angoli di valenza e di torsione della catena principale per i gruppi di ripetizione lineari $s(M/N)2$ e tcm .

Qualora si scelgono valori standard per le lunghezze di legame e per gli angoli di valenza, le conformazioni di catena possono essere studiate come funzione di pochi parametri, quali gli angoli di torsione della catena principale e quelli relativi alla torsione dei gruppi laterali.

Per la simmetria $s(M/N)_2$ vi sono due angoli di torsione indipendenti nella catena principale e uno nel gruppo laterale (θ_1 , θ_2 e θ_3 , in figura 3.1) se si considerano i gruppi metilici come unità singole. Mappe dell'energia conformazionale, per il gruppo di ripetizione lineare $s(M/N)_2$, sono state calcolate per tutti i polimeri studiati in funzione degli angoli di torsione θ_1 e θ_2 della catena principale e dell'angolo θ_3 relativo alla torsione del gruppo laterale. Valori degli angoli di valenza nella catena principale $\tau_1 = \tau_2 = \tau_2' = 113^\circ$ sono stati scelti. Sono state assunte simmetrie locali C_{2v} e C_{3v} per i gruppi metilenici e metini, rispettivamente. I valori degli angoli di valenza dei gruppi laterali, assunti planari, scelti per i vari polimeri sono riportati in tabella 1.

Tabella 3.1. Valori degli angoli di valenza dei gruppi laterali dei polimeri studiati usati nei calcoli delle mappe dell'energia conformazionale.

Polimero	C-C=C (deg)	C=C-R (deg)	C=C-R' (deg)	C=C-R'' (deg)
sPBD12	124	118	121	121
sPMBD34	120	120	121	121
sZPPD12	128	116	128	116
sEPPD12	124	118	118	124
sZP3MPD12	124	118	129	118
sEP3MPD12	120	119	118	127
sP4MPD12	129	120	125	120
sPDMPD12	124	118	125	123

L'energia conformazionale è stata calcolata, secondo la teoria della meccanica molecolare, come la somma di due contributi separati secondo la formula $E = E_t + E_{nb}$. $E_t = (K_t/2) \cdot (1 \pm \cos 3\theta)$ rappresenta il contributo del potenziale intrinseco torsionale

dovuto alla rotazione intorno a legami singoli, dove θ è l'angolo di torsione, K_t è l'altezza della barriera energetica e il segno della funzione coseno dipende dal tipo di legame. I termini torsionali sono stati calcolati per rotazioni intorno a legami singoli della catena principale e del gruppo laterale. $E_{nb} = A \cdot r^{-12} - B \cdot r^{-6}$ è il contributo energetico dovuto all'interazione tra atomi posti a distanza r separati da più di due legami, con A e B le costanti repulsiva e attrattiva rispettivamente. In questi calcoli i gruppi metilici sono stati considerati come domini sferici. I termini di non legame sono stati calcolati considerando le interazioni tra gli atomi all'interno di una unità monomerica (um) e le interazioni tra gli atomi di una um e tutti gli altri atomi della macromolecola. Le interazioni tra specie atomiche più grandi del doppio della distanza di van der Waals sono state trascurate in quanto non influenzano le differenze energetiche tra le varie conformazioni. I valori dei parametri che definiscono il campo di forza nel calcolo dell'energia conformazionale sono quelli descritti da Flory³ e sono riportati in tabella 3.2 e tabella 3.3.

Tabella 3.2. Valori dei parametri relativi al calcolo delle energie di interazione tra atomi non legati.

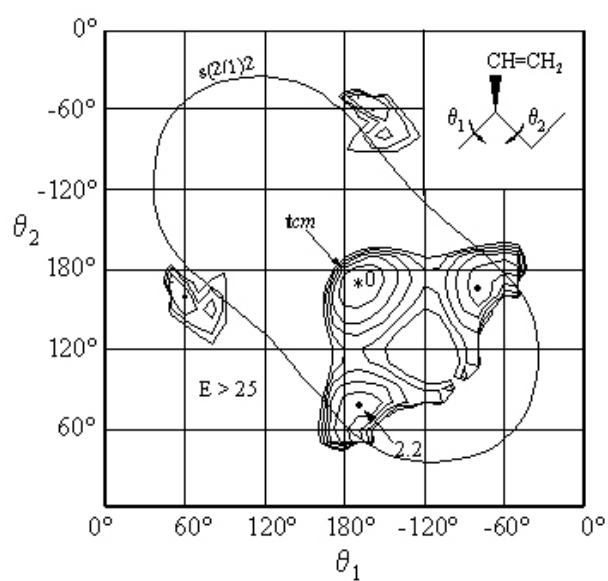
Coppia intereagente	$A \cdot 10^{-3} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{12})$	$B (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^6)$
$\text{C}_{\text{sp}}^3 - \text{C}_{\text{sp}}^3$	1666	1532
$\text{C}_{\text{sp}}^3 - \text{C}_{\text{sp}}^2$	2032	1867
$\text{C}_{\text{sp}}^3 - \text{H}$	239	536
$\text{C}_{\text{sp}}^3 - \text{CH}_3$	4015	2667
$\text{C}_{\text{sp}}^2 - \text{C}_{\text{sp}}^2$	2515	2311
$\text{C}_{\text{sp}}^2 - \text{H}$	296	666
$\text{C}_{\text{sp}}^2 - \text{CH}_3$	4974	3304
H-H	30.6	197
H-CH ₃	615	950
CH ₃ -CH ₃	9664	4719

Tabella 3.3. Valori dei parametri relativi al calcolo delle energie torsionali.

Angolo di torsione	K_θ (kJ* mol^{-1})	n
C-C-C-C	11.7	3
C=C-C-C	4.2	-3

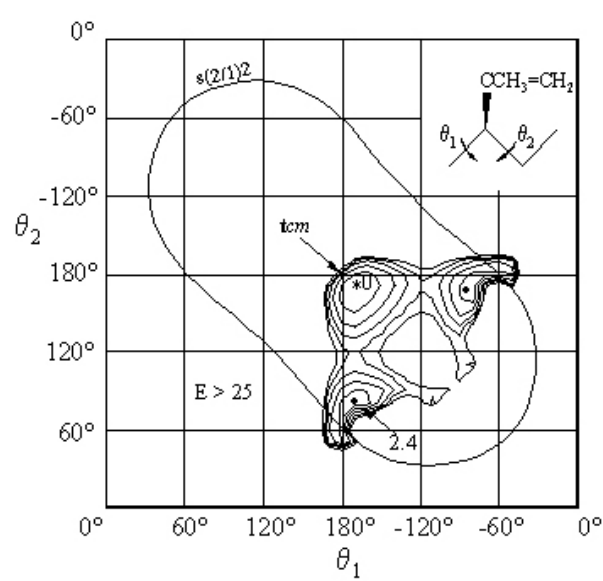
Le figure da 3.2(a) a 3.2(h) mostrano le mappe energetiche dei polimeri studiati per il gruppo di ripetizione lineare $s(M/N)2$. L'energia di tutte le conformazioni è stata rappresentata nella mappa come funzione di θ_1 e θ_2 , scegliendo per ogni punto della mappa il valore di θ_3 al quale corrisponde il più basso valore dell'energia conformazionale. Il luogo dei punti corrispondente al caso particolare $M/N = 2/1$ (simmetria $s(2/1)2$) rilevante per i polimeri sindiotattici, è anche mostrato in ogni mappa. In queste mappe il punto avente coordinate $\theta_1 = \theta_2 = 180^\circ$ rappresenta anche la simmetria tcm , siccome abbiamo assunto valori uguali degli angoli di valenza nella catena principale. Per la simmetria tcm solo un angolo di torsione nella catena principale (θ_1) è una variabile indipendente ed il valore di θ_3 è determinato dal piano *mirror* (m). Se $\tau_1 = \tau_2$, θ_1 assume il valore di 180° .⁴

Ogni mappa presenta minimi energetici per valori di θ_1 e θ_2 corrispondenti a conformazioni di catena altamente estese (vicine alla simmetria tcm) e minimi energetici per valori di θ_1 e θ_2 corrispondenti a coppie di conformazioni di catena elicoidali enantiomorfe (vicine alla simmetria $s(2/1)2$).



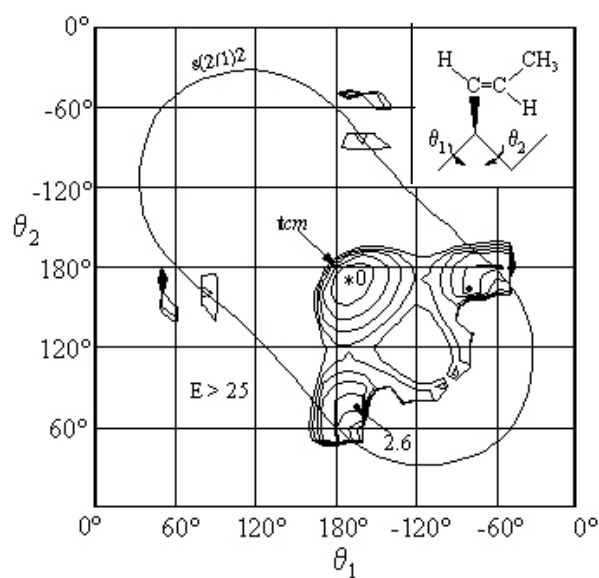
[sPBD12]

(a)



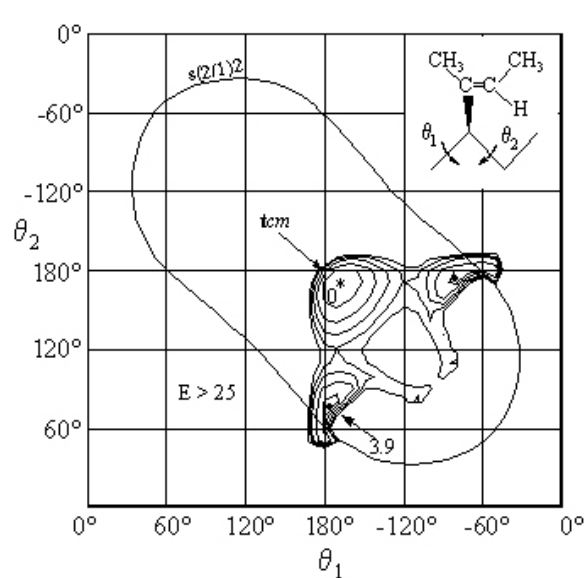
[sPMBD34]

(b)



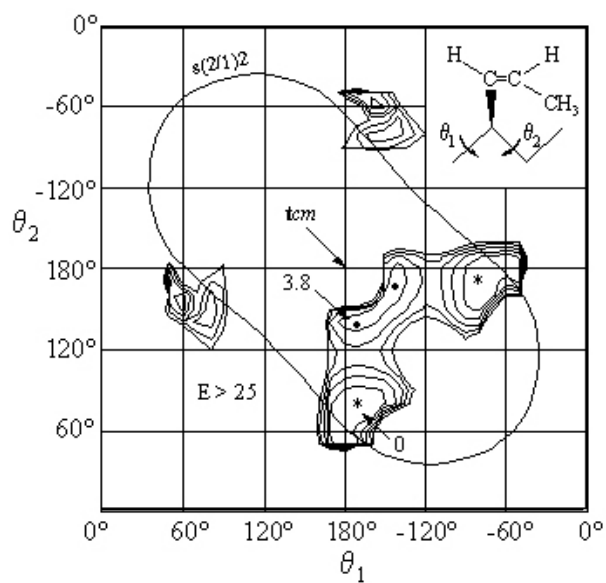
[sEPPD12]

(c)



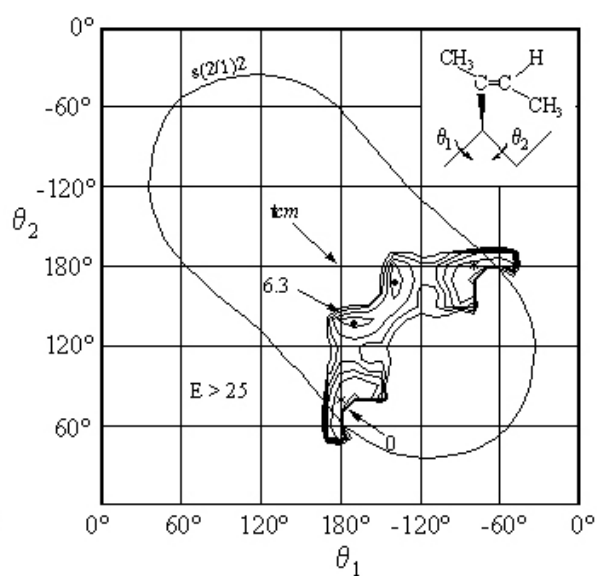
[sEP3MPD12]

(d)



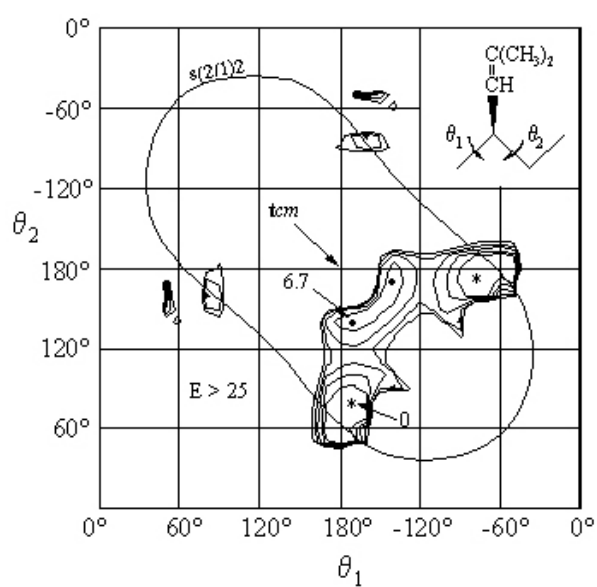
[sZPPD12]

(e)



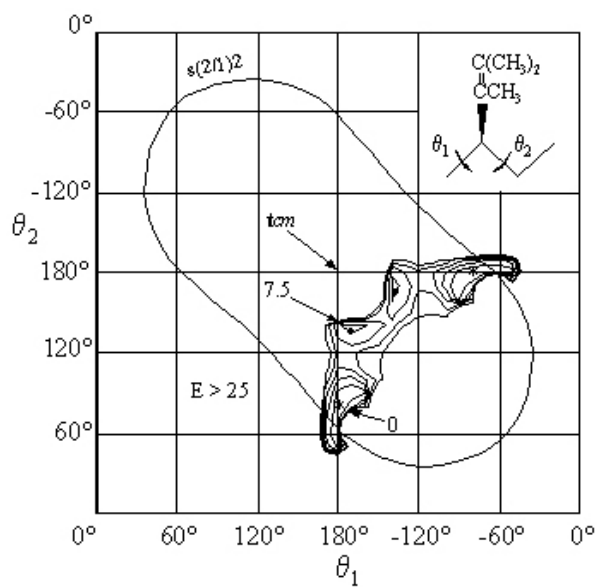
[sZP3MPD12]

(f)



[sP4MPD12]

(g)



[sPDMPD12]

(h)

Figura 3.2 [a-h] Mappe dell'energia conformazionale dei polimeri studiati in funzione degli angoli di torsione θ_1 e θ_2 per il gruppo di ripetizione lineare $s(M/N)2$ calcolate con $\tau_1 = \tau_2 = \tau_2' = 113^\circ$. Le curve sono riportate ad intervalli di 5 kJ/(mol di um) rispetto al minimo assoluto della mappa assunto come zero.

Minimizzazioni dell'energia conformazionale in funzione di tutti i parametri interni sotto i vincoli delle simmetrie $s(2/1)2$ e tcm sono state effettuate per tutti i polimeri studiati. Le minimizzazioni dell'energia conformazionale sono state condotte utilizzando il programma Cerius² (Accelrys) utilizzando due differenti di funzioni di potenziale : Universal 1.02⁵ e Dreiding⁶. I valori dei parametri conformazionali della catena principale e dell'asse di catena c nel minimo energetico ottenuti con i due set differenti di funzioni di potenziale sono mostrati in tabella 3.4 e tabella 3.5 per tutti i polimeri studiati.

Tabella 3.4. Valori del minimo di energia, dei parametri conformazionali della catena principale e dell'asse c ottenuti nelle minimizzazioni usando la funzione di potenziale Universal 1.02 per tutti i polimeri studiati e per i due gruppi di ripetizione lineari considerati.

	Gruppo di ripetizione lineare	E (kJ/mol um)	τ_1 (deg)	τ_2 (deg)	τ_2' (deg)	θ_1 (deg)	θ_2 (deg)	c (Å)
sPBD12	s(2/1)2	-1.3	112.1	116.6	113.2	-63.2	178.3	7.81
	tcm	-3.2	110.9	111.8		-169.6		5.09
sPMBD34	s(2/1)2	-52.2	112.8	116.7	113.6	-69.5	-176.1	8.28
	tcm	-54.5	111.2	111.9		-171.0		5.11
sZPPD12	s(2/1)2	10.5	110.3	115.6	114.9	-59.5	178.1	7.40
	tcm	25.7	110.3	112.9		-162.1		5.10
sEPPD12	s(2/1)2	-3.1	112.2	116.4	113.1	-64.3	179.4	7.88
	tcm	-4.3	111.2	111.7		-171.8		5.11
sZP3MPD12	s(2/1)2	36.3	111.3	116.0	114.4	-65.0	-178.3	7.87
	tcm	58.7	109.5	113.3		-158.7		5.07
sEP3MPD12	s(2/1)2	29.3	112.1	115.8	114.0	-70.0	-174.5	8.23
	tcm	22.8	111.0	111.4		-173.0		5.10
sP4MPD12	s(2/1)2	-105.0	111.2	116.0	113.9	-63.7	-179.6	7.77
	tcm	-86.1	110.1	112.7		-162.3		5.09
sPDMMPD12	s(2/1)2	4.9	111.5	115.4	114.5	-69.4	-174.1	8.13
	tcm	37.1	109.4	113.6		-157.6		5.07

Tabella 3.5. Valori del minimo di energia, dei parametri conformazionali della catena principale e dell'asse *c* ottenuti nelle minimizzazioni usando la funzione di potenziale Dreiding per tutti i polimeri studiati e per i due gruppi di ripetizione lineari considerati.

	Gruppo di ripetizione lineare	<i>E</i> (kJ/mol um)	τ_1 (deg)	τ_2 (deg)	τ_2' (deg)	θ_1 (deg)	θ_2 (deg)	<i>c</i> (Å)
sPBD12	s(2/1)2	44.0	113.3	118.1	116.3	-62.6	177.3	8.00
	<i>tcm</i>	42.2	113.3	114.1		-170.0		5.24
sPMBD34	s(2/1)2	66.5	113.6	118.4	116.5	-64.6	179.0	8.16
	<i>tcm</i>	65.5	113.4	114.3		-169.4		5.25
sZPPD12	s(2/1)2	61.0	112.9	117.8	116.7	-64.5	179.9	8.08
	<i>tcm</i>	69.3	111.9	114.8		-161.3		5.21
sEPPD12	s(2/1)2	52.4	113.4	118.0	116.2	-62.7	177.4	8.00
	<i>tcm</i>	49.4	113.3	114.0		-171.0		5.24
sZP3MPD12	s(2/1)2	88.5	113.0	118.0	117.3	-66.0	-178.5	8.20
	<i>tcm</i>	109.0	111.9	116.4		-156.5		5.23
sEP3MPD12	s(2/1)2	88.4	113.6	118.3	116.4	-65.1	179.4	8.20
	<i>tcm</i>	82.8	113.4	114.2		-170.0		5.26
sP4MPD12	s(2/1)2	78.6	112.9	117.8	116.6	-64.3	179.7	8.07
	<i>tcm</i>	88.8	111.8	114.7		-161.0		5.21
sPDMPD12	s(2/1)2	130.5	113.0	117.9	117.2	-66.7	-177.9	8.25
	<i>tcm</i>	161.4	111.8	117.1		-154.6		5.24

3.1.2 Risultati e discussioni

3.1.2.1 Le mappe dell'energia conformazionale

Le mappe energetiche del sPBD12, sPMBD34, sEPPD12 e sEP3MPD12 (figure 3.2a, b, c, d) presentano minimi assoluti in corrispondenza di conformazioni di catena altamente estese molto vicine alla simmetria tcm , e due minimi relativi in corrispondenza di conformazioni elicoidali, molto vicini alla simmetria $s(2/1)2$, di energia leggermente più alta ((3.9 kJ/mol di um) al massimo). I minimi si trovano in regioni piuttosto ampie, per cui per questi polimeri potrebbero esistere altre modificazioni cristalline analogamente a quanto accade per altri polimeri sindiotattici che mostrano una forma simile delle mappe energetiche conformazionali.⁸ Le sintesi di questi quattro polimeri sono state riportate in letteratura e le loro strutture cristalline sono state determinate o caratterizzate parzialmente.⁷⁻¹² In ogni caso finora per ogni polimero è nota solo una modificazione cristallina con il valore dell'asse di catena c tipico di conformazioni altamente estese.

Le mappe energetiche del sZPPD12, sZP3MPD12, sP4MPB12 e sPDMPD12 (figure 3.2e, f, g, h) presentano quattro minimi principali: due minimi assoluti equivalenti corrispondenti a conformazioni elicoidali enantiomorfe vicine alla simmetria $s(2/1)2$, e due minime relativi equivalenti corrispondenti a conformazioni di catena altamente estese non troppo lontane dalla simmetria tcm . Le differenze energetiche tra i due minimi relativi e i due minimi assoluti sono molto simili per i quattro polimeri e stanno nell'intervallo da 6.3 a 7.5 kJ/(mol di um).

Solo le sintesi del sZPPD12 e del sP4MPD12 sono state riportate in letteratura.^{13,14} La sintesi del sZPPD12 ha portato ad una modificazione cristallina la cui struttura non è stata ancora determinata. Per il sP4MPD12 sono state evidenziate due modificazioni cristalline aventi una, conformazione di catena T_4 ($c = 5.05 \text{ \AA}$) e l'altra, conformazione di catena $T_6G_2T_2G_2$. La struttura cristallina della modificazione cristallina con conformazione di catena $T_6G_2T_2G_2$ è stata anche determinata.¹⁵ Le catene risultano impacchettate in una cella elementare triclina ($a = 17.51 \text{ \AA}$, $b = 9.12 \text{ \AA}$, $c = 11.25 \text{ \AA}$, $\alpha = 95.20^\circ$, $\beta = 98.01^\circ$, $\gamma = 92.74^\circ$) e gruppo spaziale $P\bar{1}$. Si nota che mentre la conformazione T_4 corrisponde al minimo relativo della mappa del sP4MPD12 mostrata in figura 3.2g, la conformazione $T_6G_2T_2G_2$ è caratterizzata da sequenze conformazionali vicine ai minimi assoluti e relativi della stessa mappa.

3.1.2.2 Minimizzazioni

I risultati delle minimizzazioni energetiche riportate in tabella 3.4 e tabella 3.5 confermano tutte le conclusioni dedotte dall'analisi delle mappe energetiche conformazionali. Per il sPBD12, sPMBD34, sEPPD12 e sEP3MPD12, le conformazioni di catena aventi la simmetria tcm sono più stabili rispetto a quelle aventi simmetria $s(2/1)2$. Le differenze di energia tra i minimi corrispondenti alle due simmetrie nelle mappe sono molto simili per il sPBD12, il sPMBD34 e il sEPPD12 e leggermente più alte per il sEP3MPD12. Questo può essere spiegato considerando che le aree a bassa energia attorno al minimo relativo nella mappa del sEP3MPD12 sono più strette delle corrispondenti aree delle mappe del sPBD12, sPMBD34 e sEPPD12 cosicché per il sEP3MPD12 la simmetria $s(2/1)2$ è realizzata a più alto costo dell'energia.

Per il sZPPD12, sZP3MPD12, sP4MPB12 e sPDMPD12, la simmetria $s(2/1)2$ è quella più stabile, e le differenze energetiche tra le conformazioni di catena aventi la simmetria tcm e $s(M/N)2$ ottenute dalle minimizzazioni energetiche sono sostanzialmente più alte rispetto a quelle trovate nelle mappe energetiche. Questo può essere spiegato considerando che: i) le coordinate di due minimi relativi corrispondenti a conformazioni di catena altamente estese delle mappe di figure 3.2e, f, g, h sono un po' lontane dalla condizione $\theta_1 = \theta_2$ richiesta per la simmetria tcm ; ii) le aree intorno a questi minimi sono piuttosto strette.

Le minimizzazioni energetiche mostrano anche che per la simmetria tcm i valori di τ_1 sono leggermente più bassi rispetto ai valori di τ_2 per tutti i polimeri e, per le conformazioni ottenute dalla funzione Universal 1.02, vicine al valore tetraedrico. Viceversa, per la simmetria $s(2/1)2$ le differenze tra τ_2 (e τ_2') e τ_1 sono più alte per tutti i polimeri e, in tutti i casi, τ_2 è più grande di τ_2' . Questo viene spiegato considerando che τ_2 (compreso tra due legami $\sim G$) assume valori più alti per minimizzare le interazioni repulsive di non legame che sorgono tra gli atomi della catena principale. I valori di θ_1 ottenuti sotto il vincolo della simmetria tcm deviano di circa 10° dal valore perfetto *trans* (180°) per i quattro polimeri per cui questa simmetria corrisponde al minimo assoluto, e di circa 20° per gli altri polimeri. Al contrario, per tutti i polimeri, per la simmetria $s(2/1)2$ i valori di θ_1 e θ_2 sono vicini ai valori esatti *gauche* ($\pm 60^\circ$) e *trans*, rispettivamente. I valori dell'asse c per la simmetria tcm sono $(5.09 \pm 0.02) \text{ \AA}$ e $(5.235 \pm 0.025) \text{ \AA}$ per le funzioni di potenziale Universal 1.02 e Dreiding, rispettivamente. Valori

leggermente più alti dell'asse c sono stati ottenuti usando la funzione di potenziale Dreiding anche per la simmetria $s(2/1)2$. Questo è dovuto principalmente ai valori leggermente più alti assunti da τ_1 e τ_2 nelle minimizzazioni energetiche eseguite con la funzione di potenziale Dreiding, che ha termini di bending più soffici.

3.1.3 Conclusioni

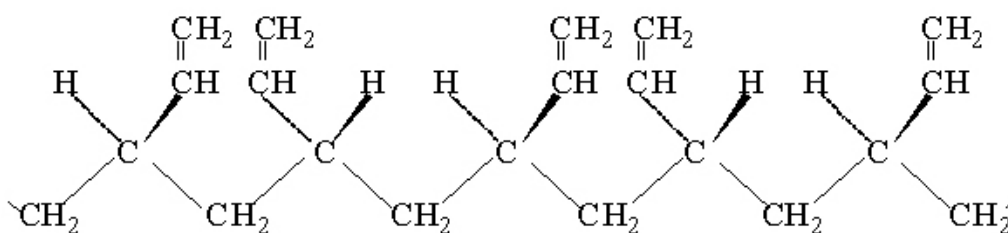
L'analisi conformazionale ha evidenziato che i polimeri esaminati possono presentare nello stato cristallino catene altamente estese aventi simmetria tc_m , o catene elicoidali aventi simmetria $s(2/1)2$, o catene costituite da pezzi di entrambe le simmetrie. Questo è mostrato dalla presenza di minimi nelle mappe energetiche nelle regioni vicine alle simmetrie considerate. Le minimizzazioni energetiche hanno dato sia valori più accurati delle differenze energetiche tra catene aventi le due simmetrie sia i valori dei parametri conformazionali per cui queste simmetrie possono essere realizzate per ogni polimero. I risultati dei nostri calcoli sono in buon accordo con i dati sperimentali riportati in letteratura. Infatti: i) le strutture cristalline delle forme cristalline note del sPBD12⁷ e del sPMBD34¹⁰ sono caratterizzate da catene aventi simmetria tc_m e valori dell'asse c pari a 5.1 Å e 5.25 Å rispettivamente; ii) i valori dell'asse di catena trovati nelle caratterizzazioni strutturali parziali del sPPD12¹¹ e del sEP3MPD12¹² sono 5.1 Å e 5.12 Å rispettivamente; iii) le conformazioni di catena delle due modificazioni cristalline riportate per il sP4MPD12¹⁵ sono T_4 e $T_6G_2T_2G_2$. Nessun confronto con dati sperimentali è possibile per gli altri tre polimeri. Infatti non sono ancora noti dati strutturali del sZPPD12 e nessuna sintesi del sZP3MPD12 e del sPDMPD12 è stata finora effettuata.

3.2 Il Polibutadiene 1,2 sindiotattico (sPBD12)

Con un centro chirale, il polibutadiene 1,2 può esistere in forma amorfa atattica e in due forme cristalline: isotattica e sindiotattica. I più usati commercialmente sono quello atattico e sindiotattico¹⁶. Il polibutadiene 1,2 sindiotattico (sPBD12) è un polimero di interesse industriale siccome presenta caratteristiche tipiche dei materiali termoplastici e/o elastomerici. Esso ha infatti un vasto range di applicazioni. Per la sua resistenza all'umidità e le sue proprietà antiscivolo viene usato per l'imbustamento di alimenti come frutta, vegetali, pesce, ecc. ma anche come adesivo, nel campo delle calzature ecc.¹⁷ Una più recente applicazione riguarda l'utilizzo del sPBD12 come precursore per la produzione di fibre di carbonio in luogo del poliacrilonitrile.¹⁸

Aspetti fondamentali di questo polimero (proprietà meccaniche, termiche e ottiche) sono già state studiate.¹⁹⁻²²

Nello schema 3 è riportata una porzione di catena del sPBD12 comprendente cinque unità monomeriche



schema 3

3.2.1 Lo stato dell'arte

Il sPBD12 fu per la prima volta ottenuto da Natta e Porri nel 1955.²³ Il punto di fusione del polimero era di circa 154°C. Essi ne determinarono anche la struttura cristallina.²⁴ Vari catalizzatori per la preparazione del sPBD12 che includono Ti, Cr, Pd, Co, V, Fe e Mo²⁵ sono riportati in letteratura. Questi catalizzatori non hanno una attività molto alta e non sembrano portare ad un sPBD12 altamente stereoregolare. La struttura del sPBD12 dipende dalla natura dell'organoalluminio usato come componente del

catalizzatore. Usando sistemi catalitici a base di cobalto è possibile ottenere campioni più stereoregolari.

Susa²⁶ utilizzò un nuovo catalizzatore basato su composti di cobalto e AlR_3 o miscele di AlR_3 AlR_2X dove R è il gruppo alchile e X è l'atomo di alogeno che produce praticamente sPBD12 puro. Longiave e Castelli²⁷ hanno ottenuto cisPBD12, sPBD12 e miscele di entrambi i polimeri usando catalizzatori a base di cobalto e organoalluminio. In ogni caso questi catalizzatori danno problemi di riproducibilità.^{28,29}

sPBD12 meno cristallino (punto di fusione 75-90°C, cristallinità 15-25%) fu prodotto usando il catalizzatore $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ sviluppato dalla Japan Synthetic Rubber Co. Ltd. (JSR) e fu usato nello sviluppo di termoplastici, adesivi, fibre ecc.³⁰ sPBD12 di cristallinità intermedia fu ottenuto usando un catalizzatore fatto di complessi solubili di cobalto, agenti riducenti e diofenili così come dimetil fumarato.³¹

sPBD12 altamente cristallino fu preparato con composti dei cobalto- $\text{AlR}_3\text{-CS}_2$ nel 1969.³² Il polimero con punto di fusione di 204°C è stato sviluppato dalla Ube Industries Co., Ltd.³³ sPBD12 altamente cristallino è stato anche ottenuto successivamente usando il catalizzatore $\text{Co}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3\text{-CS}_2$. Il polimero con alto punto di fusione (208°C) rivelò all'analisi ^1H e ^{13}C -NMR un contenuto 1,2 pari al 99.7%, e sindiotatticità pari al 99.6%.¹⁸

3.2.2 Caratterizzazione dei campioni polimerici

I campioni di sPBD12 a noi disponibili sono stati sintetizzati dal gruppo di ricerca del Prof. Porri presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano usando sistemi catalitici a base di cromo e melilallumossano.

I campioni forniti, caratterizzati da una diversa regolarità costituzionale e configurazionale, sono fondamentalmente di due tipi: polibutadiene con unità di addizione 1,2 per il 97% e unità di addizione 1,4 *cis* per il 3% e caratterizzato da una percentuale di pentadi sindiotattiche $[\text{rrrr}] \cong 62\%$ (campione A) e polibutadiene con unità di addizione 1,2 per il 90-95% e unità di addizione 1,4 *cis* per il 10-5% e caratterizzato da una percentuale di pentadi sindiotattiche $[\text{rrrr}] \cong 40\%$ (campione B). La stereoregolarità dei campioni di sPBD12 è stata dedotta da analisi NMR effettuate dal gruppo di ricerca del Prof. Porri.

Una preliminare caratterizzazione strutturale di tali polimeri è stata effettuata tramite la tecnica di diffrazione dei raggi X (RX) e la calorimetria a scansione differenziale

(DSC). I campioni A e B caratterizzati tramite diffrazione dei raggi X e analisi DSC hanno rilevato alcune differenze dovute ai differenti gradi di regolarità.

La figura 3.3a mostra i profili di diffrazione dei raggi X dei campioni A e B tal quali insieme al profilo di diffrazione della fase amorfa, con gli indici delle riflessioni più intense in accordo alla struttura riportata da Natta e Corradini.²⁴ Il campione A esibisce una buona cristallinità ($x_c \sim 55\%$) e appare costituito da cristalli piuttosto grandi. Il campione B presenta una cristallinità più bassa ($x_c \sim 45\%$) e cristalli più piccoli rispetto al campione A così come dedotto dalla presenza dei picchi di diffrazione più ampi del profilo di diffrazione del campione B rispetto a quelli del campione A. La dimensione dei cristalliti che compongono una polvere è infatti inversamente correlata alla ampiezza dei riflessi osservati nei profili di diffrazione dei raggi X attraverso la legge di Scherrer: $D = k\lambda/\beta\cos\theta$. D è lo spessore del cristallito lungo la direzione normale alla famiglia di piani hkl responsabile del riflesso osservato, k è una costante il cui valore è vicino ad 1 e β è solitamente definita come l'ampiezza a mezza altezza del picco di diffrazione. La figura 3.3b mostra i profili di diffrazione dei raggi X dei campioni A e B ottenuti dalla sottrazione dei contributi della fase amorfa dai profili dei campioni semicristallini. Il profilo di diffrazione dei raggi X della parte amorfa è stato ottenuto raccogliendo il profilo di una campione di sPBD12 alla temperatura di 180°C, temperatura alla quale il polimero si trova nello stato fuso. Il rapporto dell'intensità dei primi due riflessi è sostanzialmente lo stesso per i due campioni, mentre i rapporti di intensità tra il primo riflesso e quello a $2\theta = 21^\circ$ e, in particolare, tra il primo riflesso e quello a $2\theta = 24^\circ$ sono più alti nel profilo del campione B. Si nota che l'ultimo è il solo riflesso forte non equatoriale nel profilo di polveri.

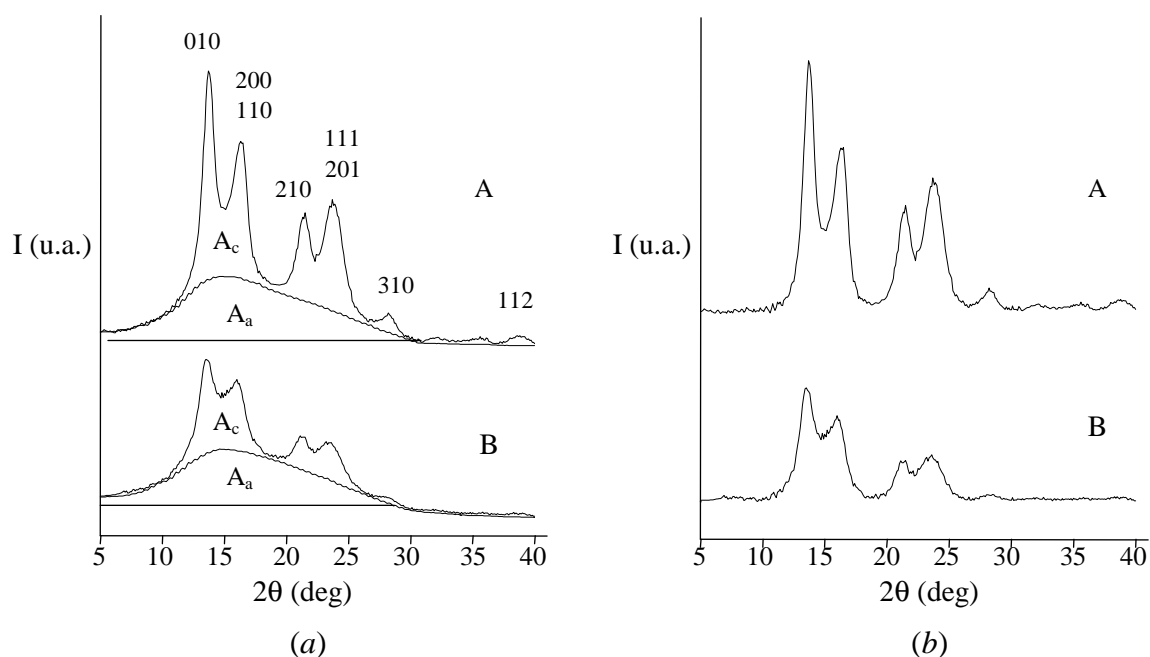


Figura 3.3. a) Profili di diffrazione dei raggi X dei campioni sPBD12 tal quali con l'indicazione degli indici dei riflessi più intensi e del profilo di diffrazione della fase amorfa. A) campione A: unità di addizione 1,2 = 97% e percentuale di pentadi [rrrr] = 62% e B) campione B: unità di addizione 1,2 = 90-95% e percentuale di pentadi [rrrr] = 40%. b) Profili di diffrazione dei raggi X dei campioni sPBD12 A) campione A, e B) campione B ottenuti dopo la sottrazione del contributo dovuto alla fase amorfa dai profili dei campioni semicristallini.

La figura 3.4 mostra i diagrammi DSC ottenuti riscaldando i campioni al di sopra della temperatura di fusione (a), raffreddando il campione fuso a temperatura ambiente (b) e riscaldando il campione così cristallizzato di nuovo ad una temperatura superiore a quella di fusione (c). Il campione A esibisce un ampio picco endotermico con un massimo a 154.3°C, due picchi esotermici dovuti alla cristallizzazione, e uno endotermico molto slargato con un massimo a 140°C. Il campione B esibisce un picco endotermico molto slargato con un massimo a 97.4°C, uno esotermico dovuto alla cristallizzazione, e uno picco endotermico molto slargato con un massimo a 100.8°C. Questi risultati indicano che la cristallinità del campione A ottenuta dal fuso è più bassa e i suoi cristalli sono più piccoli rispetto a quelli dei campioni tal quali ottenuti per polimerizzazione in soluzione. La cristallinità e la grandezza dei cristalli del campione B ottenuti dal fuso sono invece simili a quelli dei campioni tal quali. In ogni caso, il campione A presenta un più alto grado di cristallinità e una migliore qualità dei cristalli rispetto al campione B.

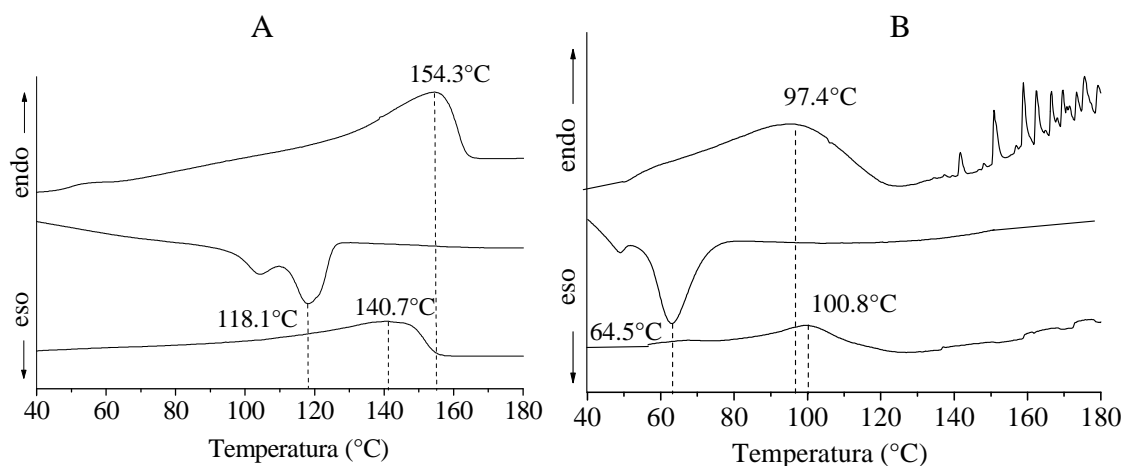


Figura 3.4. Termogrammi DSC registrati in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto dei campioni di sPBD12 A) campione A: unità di addizione 1,2 = 97% e percentuale di pentadi [rrrr] = 62% e B) campione B: unità di addizione 1,2 = 90-95% percentuale di pentadi [rrrr] = 40%). a: curve di riscaldamento dei campioni tal quale; b: curve di raffreddamento dei campioni fusi; c: curve di riscaldamento dei campioni cristallizzati dal fuso.

Le proprietà fisiche del sPBD12 dipendono dal sistema catalitico usato per la polimerizzazione e in ultima analisi dalla stereoregolarità e cristallinità del polimero. Infatti all'aumentare della stereoregolarità e cristallinità aumentano la temperatura di fusione, di cristallizzazione e la temperatura di transizione vetrosa, migliorano le proprietà meccaniche e diminuisce la solubilità nella maggior parte dei solventi organici.

3.2.3 Quante forme cristalline per l'sPBD12?

Da calcoli di energia conformazionale sulla catena del sPBD12 nello stato cristallino, risultano due minimi energetici, corrispondenti rispettivamente a conformazioni *trans* planare ed elicoidale delle catene. La conformazione *trans* planare risulta avere energia leggermente più bassa di quella elicoidale. È noto che nella maggior parte dei casi, la conformazione delle catene polimeriche nel reticolo cristallino, in presenza quindi di interazioni intermolecolari, coincide con una conformazione di minima energia intramolecolare. Del sPBD12 è nota fin ora una sola forma cristallina caratterizzata da catene in conformazione *trans* planare impacchettate in una cella elementare ortorombica ($a = 10.98 \text{ \AA}$, $b = 6.6 \text{ \AA}$, $c = 5.1 \text{ \AA}$) e gruppo spaziale $Pcam^{24}$ (figura 3.5).

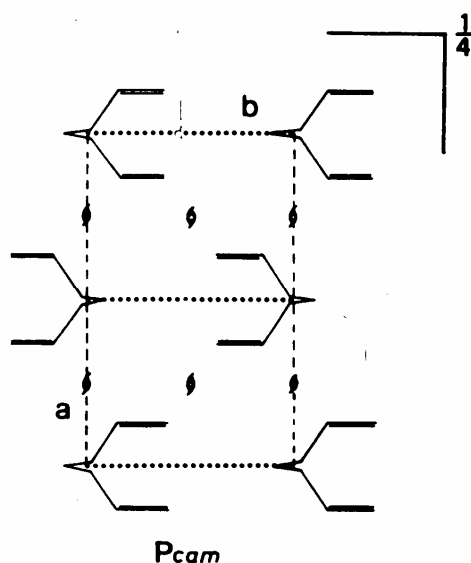


Figura 3.5. Proiezione lungo l'asse di catena del contenuto della cella elementare ($a = 10.98\text{\AA}$, $b = 6.6\text{\AA}$, $c = 5.1\text{\AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) del sPBD12 nel gruppo spaziale *Pcam* con l'indicazione degli elementi di simmetria.

La presenza di minimi energetici conformazionali intramolecolari pressochè equivalenti, corrispondenti ognuno a conformazioni *trans* planare ed elicoidale delle catene, accomuna molti polimeri sindiotattici. Per molti di questi polimeri sindiotattici quali il polistirene⁴ e i polistireni sostituiti,^{34,35} il polipropilene,³⁶ ed altri ancora^{37,38} sono note sia strutture cristalline caratterizzate da catene in conformazione *trans* planare che strutture cristalline caratterizzate da catene in conformazione elicoidale. Ciò fa supporre l'eventualità dell'esistenza di una forma cristallina del sPBD12 caratterizzata da catene in conformazione elicoidale. Recenti studi termici sembrano aver mostrato indirettamente l'esistenza di due specie cristalline del sPBD12 caratterizzate da differente stabilità.³⁹ In questi studi endoterme ottenute riscaldando fino a fusione campioni di sPBD12 isotermicamente cristallizzati dal fuso esibiscono un doppio picco di fusione. Il picco dell'endoterma che appare a più bassa temperatura mostra una più forte dipendenza dalla velocità di riscaldamento di quello che appare alla temperatura più alta. Se il doppio picco di fusione fosse associato ad un processo di fusione, ricristallizzazione e rifusione sia la temperatura di fusione che il ΔH di fusione, del picco alla temperatura più alta dovrebbero diminuire all'aumentare della velocità di riscaldamento, perché il riscaldamento rapido dovrebbe impedire fenomeni di ricristallizzazione. Siccome non si osservano sostanziali cambiamenti della temperatura

e del ΔH di fusione, il doppio picco di fusione osservato si è detto essere originato dalla presenza di due differenti specie cristalline a differente stabilità.

Si è cercato quindi, di determinare sperimentalmente le condizioni per l'ottenimento di ulteriori forme cristalline del sPBD12, laddove esse esistano, per poi eventualmente risolverne le strutture.

Nell'intenzione di determinare le condizioni sperimentali per l'ottenimento di una ulteriore forma cristallina del sPBD12, sono state effettuate a) cristallizzazioni dal fuso sotto pressa, b) trattamenti di ricottura e/o stiro e c) cristallizzazioni da soluzioni.

a) Nelle cristallizzazioni dal fuso il campione polimerico è stato fuso in una pressa riscaldata ad una temperatura superiore a quella di fusione del polimero di circa 30°C, e poi raffreddato. Sono stati preparati vari campioni presso-fusi variando la temperatura a cui è portato il fuso. Il raffreddamento è stato fatto sia lasciando raffreddare lentamente il campione sotto pressa a temperatura ambiente sia effettuando "quench" in acqua e ghiaccio o in azoto liquido, variando in questi ultimi casi il tempo di "quench". Infatti per alcuni polimeri, quali ad esempio il polistirene sindiotattico,⁴ la forma cristallina che si ottiene dipende dalla temperatura a cui è portato il fuso, mentre variando il tempo di "quench" si può sperare di ottenere campioni più o meno amorfi da sottoporre eventualmente ad altri trattamenti. Nel nostro caso nessuno di questi processi ha portato all'ottenimento di campioni di sPBD12 cristallizzati in una nuova forma cristallina. Infatti i profili di diffrazione dei raggi X dei campioni trattati mostrano profili molto simili a quello ottenuto per la forma cristallina *trans* planare nota, del sPBD12 (figure 3.6, 3.7, 3.8). Dal confronto dei profili di diffrazione dei raggi X di figure 3.3 e 3.6, 3.7, 3.8 si deduce che questi trattamenti non inducono una sostanziale differenza nei campioni polimerici, rispetto al campione tal quale, eccetto che per la grandezza dei cristalli e la cristallinità che appare significativamente più elevata nei campioni diversamente trattati, rispetto ai campioni tal quali. Il polimero ha infatti mostrato un elevata velocità di cristallizzazione tale da impedire l'ottenimento del campione amorfo anche per "quench" in azoto liquido del campione B meno stereoregolare (figura 3.8). I campioni trattati rivelano inoltre, rispetto ai campioni tal quali, una variazione nelle intensità relative dei riflessi. In particolare, è evidente la diminuzione di intensità del riflesso a $2\theta \sim 24^\circ$ indicizzato 111, 201. Tali variazioni possono essere attribuite, probabilmente, a fenomeni di orientamento che sorgono durante la presso-fusione effettuata per l'ottenimento del film polimerico.

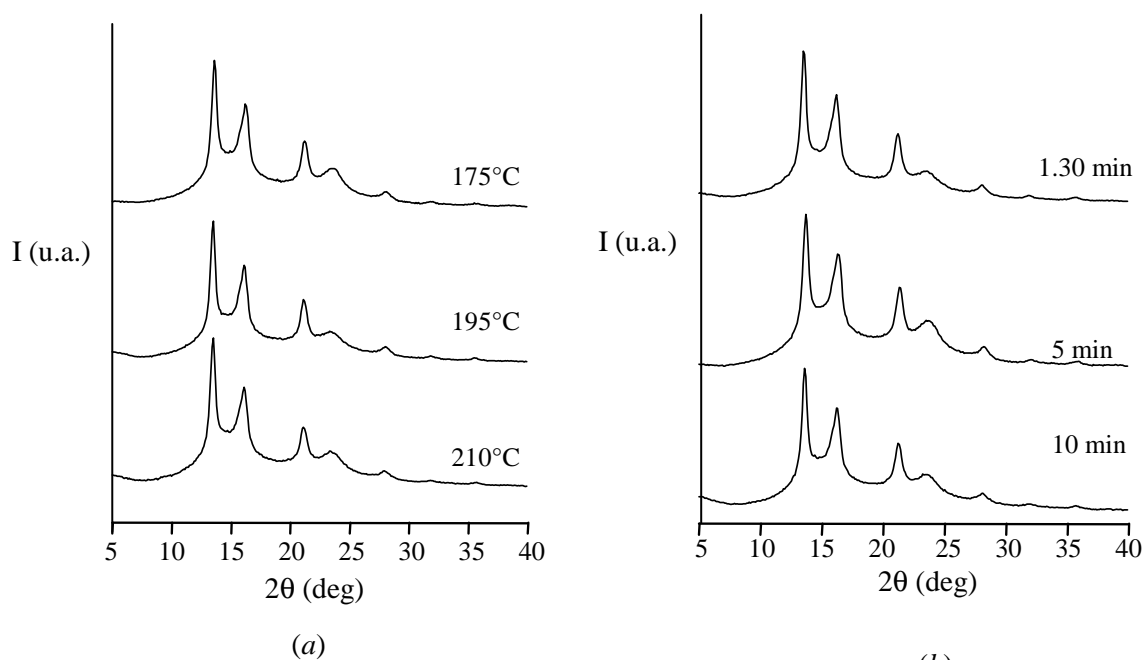


Figura 3.6. Profili di diffrazione dei raggi X del campione A di sPBD12 (unità di addizione 1,2 = 97% e percentuale di pentadi [rrrr] = 62%) *a)* presso-fusi alle diverse temperature indicate per un tempo di 2 min e raffreddati per “quench” in acqua e ghiaccio per un tempo di 5 minuti e *b)* presso-fusi alla temperatura di 195°C, per un tempo di 5 minuti, e raffreddati per “quench” in acqua e ghiaccio, variando il tempo di “quench” come indicato.

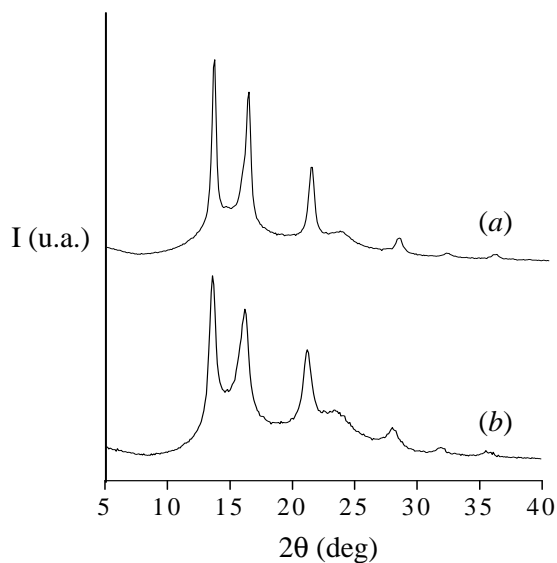


Figura 3.7. Profili di diffrazione dei raggi X del campione A di sPBD12 (unità di addizione 1,2 = 97% e percentuale di pentadi [rrrr] = 62%) presso-fuso a 200°C e *a)* raffreddato lentamente a temperatura ambiente sotto pressa e *b)* raffreddato per “quench” in azoto liquido per 20 minuti.

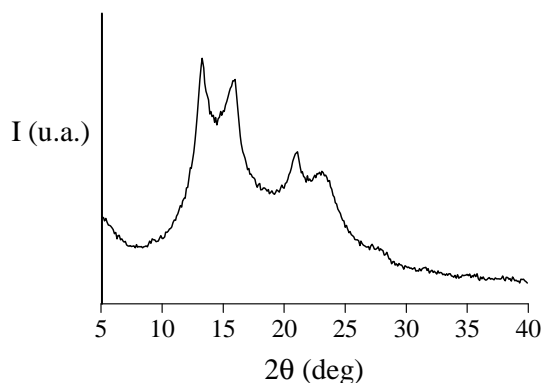


Figura 3.8. Profilo di diffrazione dei raggi X del campione B di sPBD12 (unità di addizione 1,2 = 90-95% e percentuale di pentadi [rrrr] = 40%) ottenuto per presso-fusione a 110°C e raffreddamento per “quench” in azoto liquido per 10 minuti.

b) Alcuni dei campioni trattati sono stati successivamente ricotti per diverse ore a temperature vicino alla temperatura di fusione e/o stirati. Infatti è noto che spesso le transizioni tra forme polimorfe di un polimero possono essere indotte da processi di ricottura e/o stiro. I trattamenti di ricottura non hanno portato all’ottenimento di forme polimorfe di sPBD12 come testimoniato dai profili di diffrazione dei raggi X dei campioni ricotti (figura 3.9).

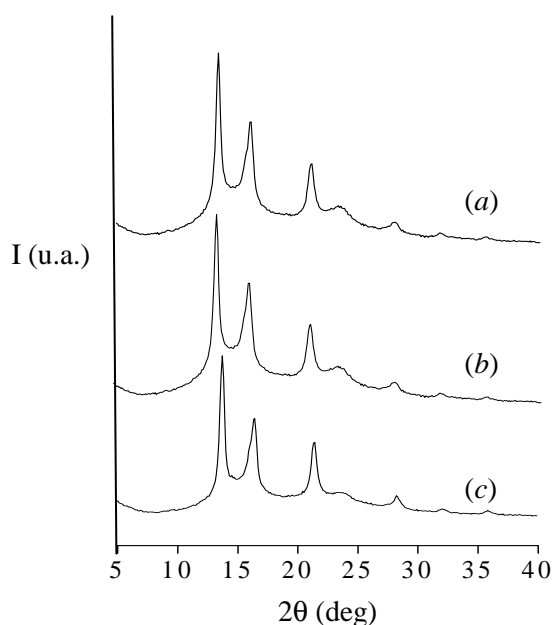


Figura 3.9. Profili di diffrazione dei raggi X del campione A di sPBD12 (unità di addizione 1,2 = 97% e percentuale di pentadi [rrrr] = 62%) ottenuto per presso-fusione a 200°C per 5 minuti e raffreddato per “quench” in azoto liquido per 20 minuti ricotto *a)* a 100°C per 60 minuti e *c)* a 140°C per 6.30 ore. *b)* presso-fuso a 195°C per 2 minuti, raffreddato per “quench” in acqua e ghiaccio per 5 minuti e ricotto a 100°C per 60 minuti.

Trattamenti di stiro sono stati effettuati su films, ottenuti per presso-fusione alla temperatura di 110°C e raffreddati per “quench” in azoto liquido, di campioni di sPBD12 meno stereoregolari (campione B: unità di addizione 1,2 = 90-95% e percentuale di pentadi [rrrr] = 40%) il cui profilo di diffrazione dei raggi X è riportato in figura 3.8. In figura 3.10a e 3.10b sono riportati rispettivamente gli spettri di diffrazione dei raggi X del campione stirato in laboratorio a 55°C e quello stirato riportato in letteratura.²⁴ Per il campione stirato a 55°C è stato calcolato un $\Delta l = 514\%$.

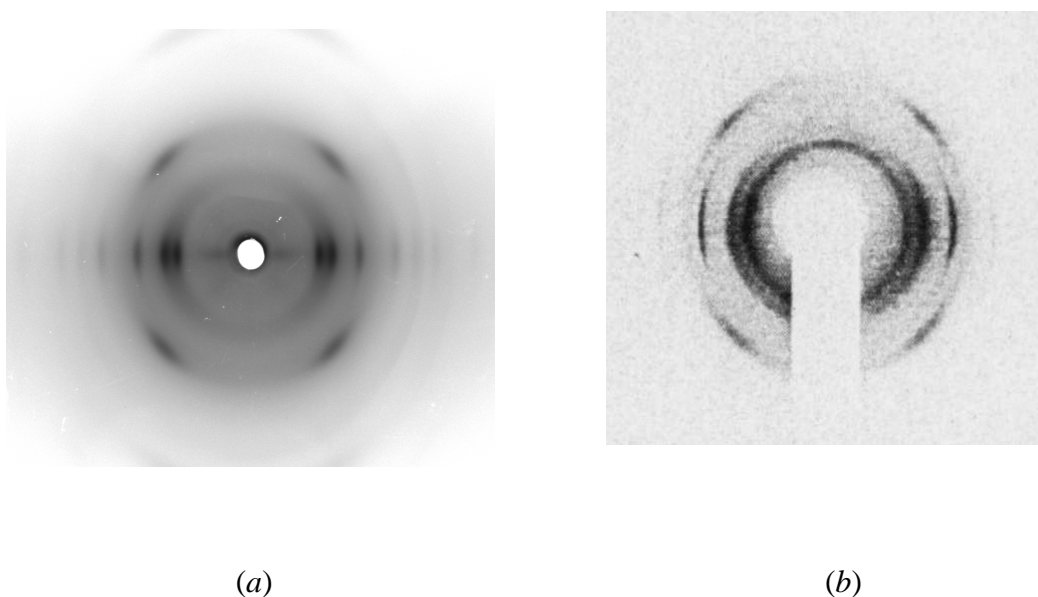


Figura 3.10. a) Figura di diffrazione dei raggi X del campione B di sPBD12 (unità di addizione 1,2 = 90-95% e percentuale di pentadi [rrrr] = 40%) presso-fuso a 110°C, raffreddato per “quench” in azoto liquido e stirato a 55°C alla velocità di 10 mm/min. ($\Delta l = 514\%$). b) Figura di diffrazione dei raggi X riportata in letteratura per un campione di sPBD12 stirato con temperatura di fusione di 154°C.

In tabella 3.6 è riportato un confronto tra le posizioni e le intensità dei riflessi letti nel profilo di diffrazione dei raggi X di figura 3.8 e negli spettri di figura 3.10a e 3.10 b. Da questo confronto si deduce che le posizioni e le intensità dei riflessi risultano sostanzialmente le stesse in tutti e tre i casi, e relative alla stessa forma cristallina nota del sPBD12.

Tabella 3.6. Angoli di diffrazione (2θ), distanze di Bragg (d) e intensità (I) per il profilo di diffrazione dei raggi X di figura 3.8 e le figure di diffrazione di figure 3.10a e 3.10b.

Profilo di figura 3.8				Spettro di figura 3.10a			Spettro di figura 3.10b		
2θ (deg)	d (Å)	I	ℓ	2θ (deg)	d (Å)	I	2θ (deg)	d (Å)	I
13.30	6.65	vs	0	13.47	6.57	vs	13.41	6.60	vs
16.01	5.54	vs	0	15.82	5.60	vs	16.14	5.49	vs
20.10	4.42	s	0	20.92	4.25	s	21.15	4.20	s
23.10	3.85	m	1	23.70	3.75	s	23.41	3.80	s
27.81	3.21	w	0	28.02	3.18	w			
			0	31.92	2.80	w			
			0	35.52	2.53	w			
			0	43.02	2.10	vw			

c) È noto che per molti polimeri, quali il polistirene⁴ e i polistireni sostituiti^{34,35} la cristallizzazione da soluzione porta all'ottenimento di forme polimorfe e/o clatrati (composti contenenti all'interno del reticolo cristallino formato dalle molecole di polimero, molecole di solvente) caratterizzati da una struttura cristallina con catene in conformazione elicoidale. Sono state quindi effettuate cristallizzazioni del sPBD12 meno stereoregolare da soluzioni di diversi solventi quali cloroformio, cicloesano, toluene, benzene, diossano e tricloroetilene. È risultato evidente che i campioni di sPBD12 meno stereoregolari, a parità di volume di solvente utilizzato, di temperatura e di potenza di agitazione si sciolgono molto più facilmente rispetto ai campioni più stereoregolari. È noto che il tipo di solvente così come la temperatura di cristallizzazione del polimero possono influenzare il tipo di forma polimorfa ottenuta.

Nelle cristallizzazioni da soluzioni, il campione polimerico è stato disciolto per agitazione, nel solvente ad una temperatura di circa 10-50°C al di sotto della temperatura di ebollizione del solvente scelto. Dopo la solubilizzazione del polimero è stata fatta evaporare la maggior parte del solvente per riscaldamento ad una temperatura superiore a quella ambiente di circa 20°C, dopo di che il polimero è stato lasciato cristallizzare a temperatura ambiente. Nemmeno per cristallizzazione a temperatura ambiente di soluzioni dei suddetti solventi siamo riusciti ad ottenere campioni di sPBD12 caratterizzati da una struttura cristallina diversa da quella già nota, così come

testimoniato dai profili di diffrazione dei raggi X dei campioni cristallizzati da diversi solventi (figura 3.11). Ulteriori tentativi sono stati effettuati facendo delle cristallizzazioni isoterme da soluzioni di alcuni solventi (diossano e tricloroetilene) a temperature diverse da quella ambiente (80°C). Ancora una volta abbiamo ottenuto la forma cristallina nota del sPBD12 così come testimoniato dai profili di diffrazione dei raggi X che risultano gli stessi di quelli ottenuti a temperatura ambiente.

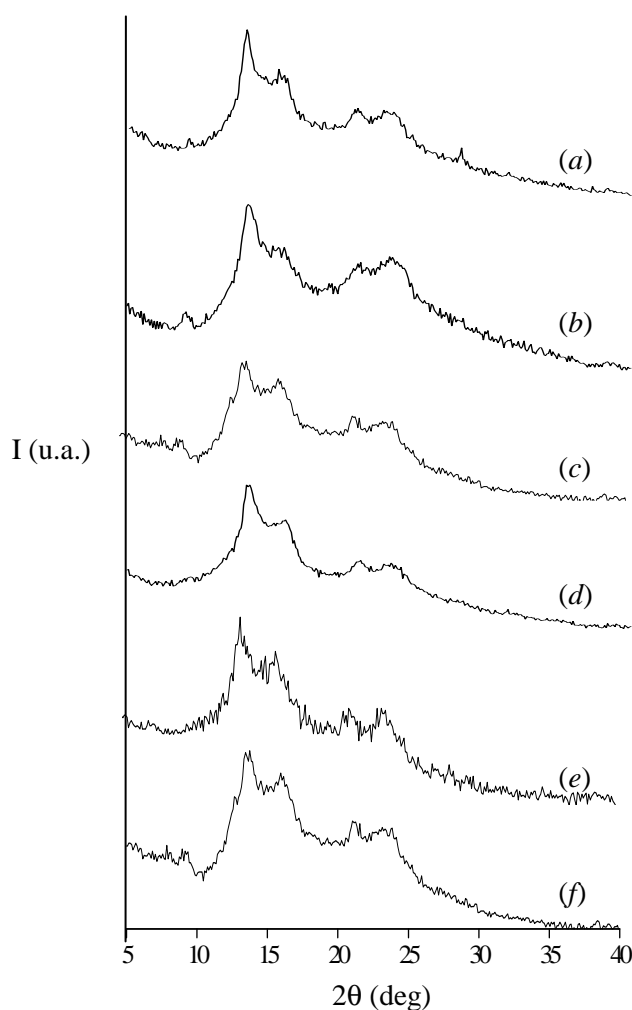


Figura 3.11. Profili di diffrazione dei raggi X di campioni di sPBD12 (campione B: unità di addizione 1,2 = 90-95 % e percentuale di pentadi [rrrr]= 40%) cristallizzati a temperatura ambiente da soluzioni di diversi solventi; *a)* cloroformio, *b)* cicloesano, *c)* toluene, *d)* benzene, *e)* diossano e *f)* tricloroetilene.

3.2.4 Determinazione dei coefficienti di espansione termica degli assi a e b della cella elementare

Profili di diffrazione dei raggi X di un campione tal quale di sPBD12 (campione A: unità di addizione 1,2 = 97% e percentuale di pentadi [rrrr] = 62%) sono stati raccolti al variare della temperatura (figura 3.12). Le forme dei profili fino a 130°C sono praticamente le stesse, con solo piccoli cambiamenti nelle posizioni dei riflessi, che si spostano a valori di 2θ più bassi per l'espansione della cella elementare con l'aumentare della temperatura.

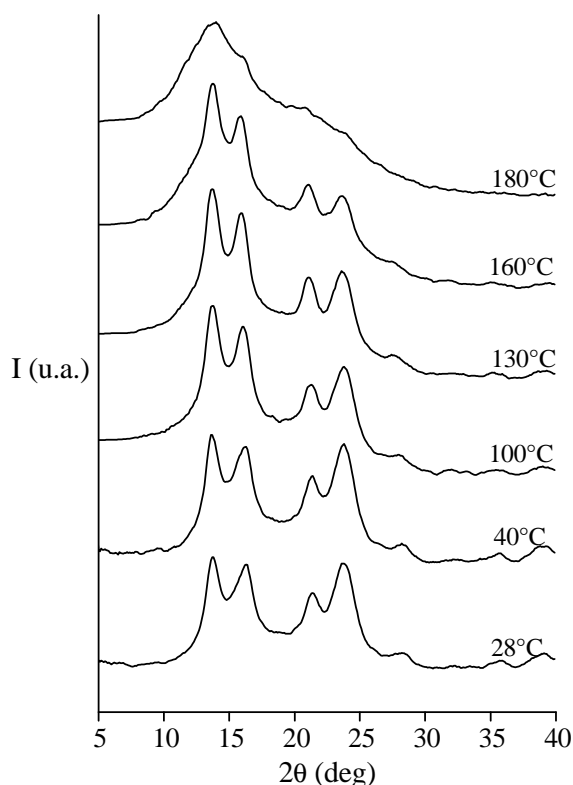


Figura 3.12. Profili di diffrazione dei raggi X del campione A di sPBD12 tal quale (unità di addizione 1,2 = 97 % e percentuale di pentadi [rrrr]= 62%) alle diverse temperature indicate.

In particolare sono stati registrati, al variare della temperatura, i picchi di diffrazione indicizzati (010) dipendente unicamente dall'asse b della cella elementare e quello indicizzato (210) dipendente dagli assi a e b . Tali misure sono state effettuate su un campione A di sPBD12 presso-fuso a 200°C e lentamente raffreddato a temperatura ambiente. I profili di diffrazione dei due riflessi alle varie temperature sono mostrati in Figura 3.13. Per determinare i valori degli assi della cella elementare alle varie

temperature abbiamo scelto i riflessi 010 e 210, perché sono gli unici riflessi intensi non sovrapposti ad altri riflessi.

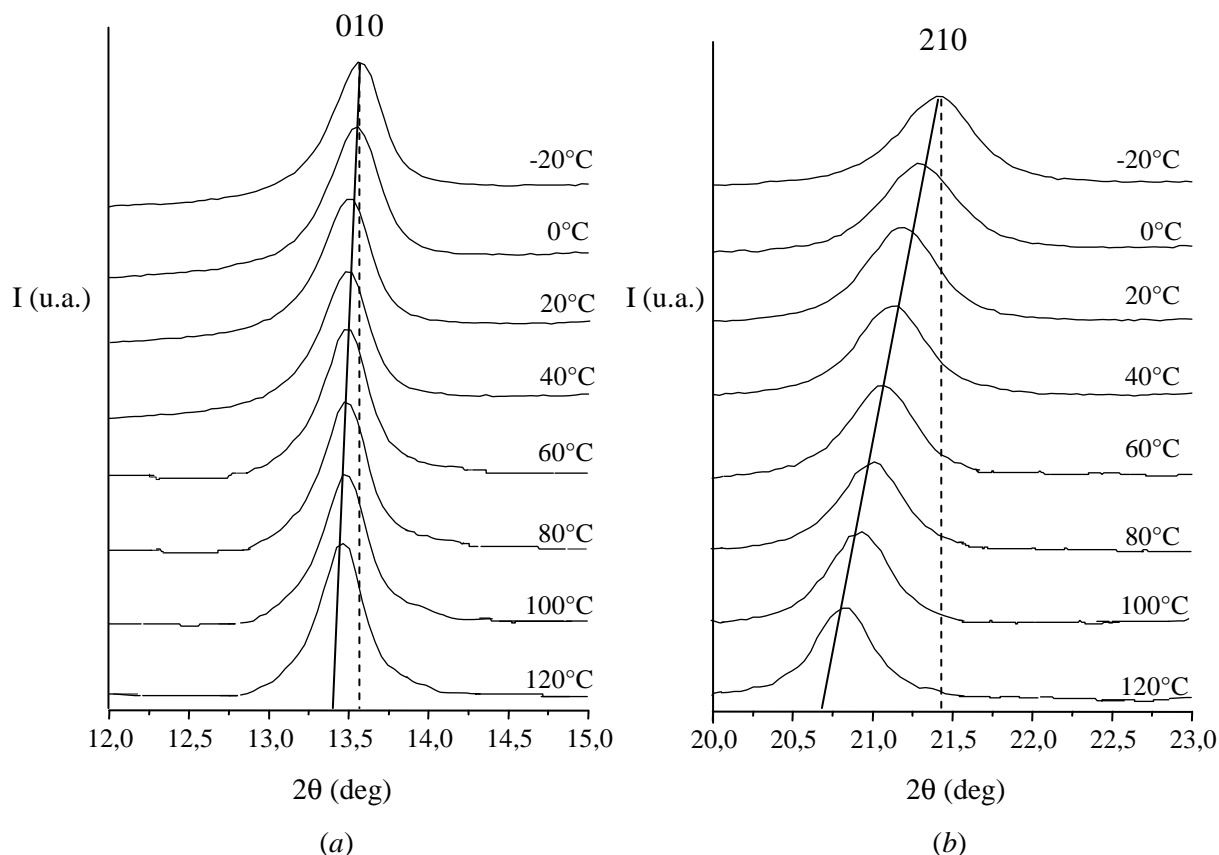
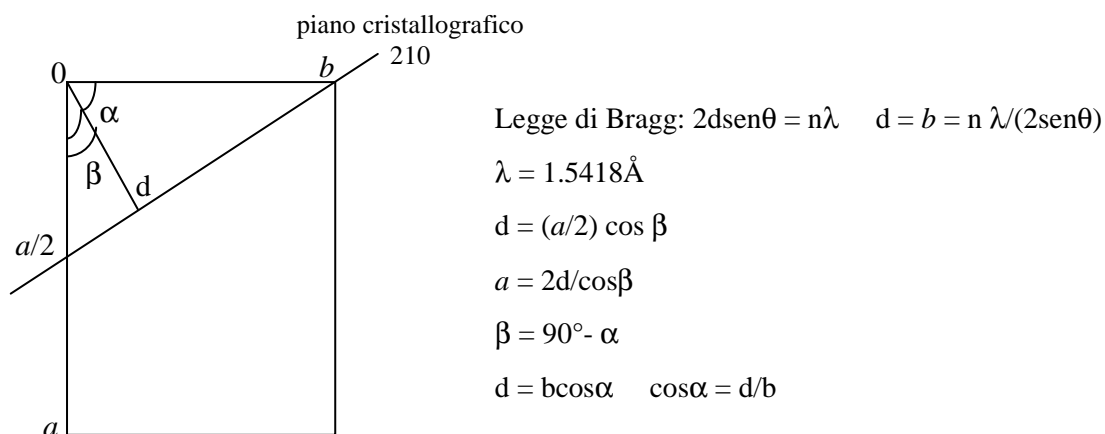


Figura 3.13. Profili dei picchi di diffrazione dei raggi X indicizzati *a*) (010) e *b*) (210), registrati alle diverse temperature indicate, del campione A di sPBD12 (unità di addizione 1,2 = 97 % e percentuale di pentadi [rrrr] = 62%) presso-fuso a 200°C e raffreddato lentamente a temperatura ambiente.

Per ognuno dei due picchi gli intervalli di 2θ si spostano a valori più bassi all'aumentare della temperatura, per l'aumento delle dimensioni degli assi *a* e *b*. Il valore dell'asse *b* a ciascuna temperatura è stato determinato direttamente dal valore di 2θ del riflesso 010 attraverso la legge di Bragg, mentre il valore dell'asse *a* è stato ottenuto dal valore di 2θ del riflesso 210 usando il valore dell'asse *b* alla stessa temperatura. Una rappresentazione schematica (schema 4) mostra la proiezione lungo l'asse *c* della cella elementare, con l'indicazione del piano 210, e le semplici relazioni matematiche usate per ricavare i valori dell'asse *a* alle diverse temperature.



schema 4

I valori degli assi a e b in funzione della temperatura sono riportati in Figura 3.14

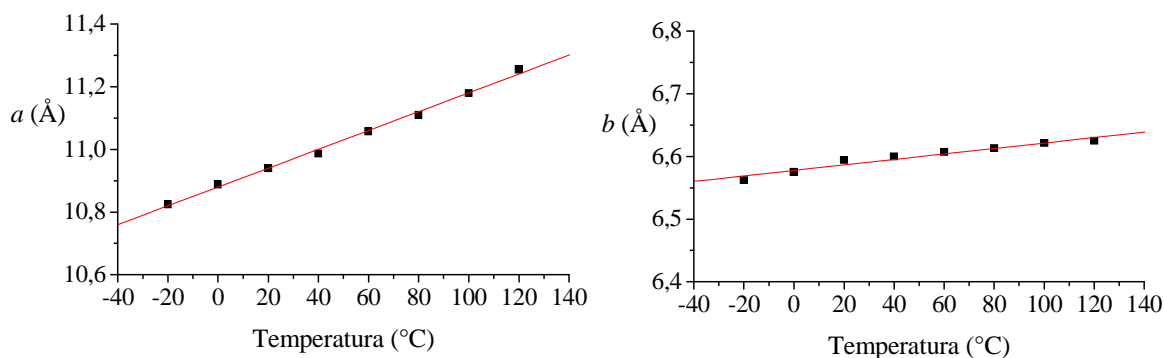


Figura 3.14. Valori degli assi a e b della cella elementare del SPBD12 in funzione della temperatura.

Gli andamenti riportati in Figura 3.14 sono lineari, per cui i coefficienti di espansione termica degli assi a e b sono costanti. I loro valori sono: $\lambda_a = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $\lambda_b = 6.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

I coefficienti di espansione termica degli assi sono simili, o almeno dello stesso ordine di grandezza, a quelli ottenuti da misure sperimentali effettuate in passato su altri polimeri vinilici^{40,41} (tabella 3.7).

Tabella 3.7. Coefficienti di espansione termica degli assi a e b delle celle elementari di forme cristalline di alcuni polimeri vinilici. (iPB = poli-1-butene isotattico, iPP = polipropilene isotattico).

	$\lambda_a \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\lambda_b \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
sPBD12	2.8	0.67
iPP, forma α_1	1.08	2.26
iPP, forma α_2	0.623	1.50
iPB, forma I	1.65	1.65
iPB, forma II	1.79	1.79
iPB, forma III	2.55	1.42

I valori degli assi a e b del sPBD12 estrapolati a 0 K sono molto simili a quelli ottenuti mediante calcoli di meccanica molecolare con l'uso di diverse funzioni di potenziale, come riportato in tabella 3.8.

3.2.5 Studi strutturali sui campioni di sPBD12 aventi differente regolarità costituzionale e configurazionale

Per i due campioni di sPBD12 aventi differente regolarità costituzionale e configurazionale (unità di addizione 1,2 = 97% e percentuale di pentadi sindiotattiche [rrrr] = 62% (campione A) e unità di addizione 1,2 = 90-95% e percentuale di pentadi sindiotattiche [rrrr] = 40% (campione B)) sono stati ottenuti possibili modelli della struttura cristallina tramite calcoli della meccanica molecolare utilizzando diverse funzioni di potenziale. Nei modelli calcolati, è stata presa in considerazione la presenza di difetti configurazionali. I profili di diffrazione dei raggi X calcolati sono in buon accordo con quelli sperimentali e l'accordo tra i profili di polveri calcolato e sperimentale è stato migliorato dall'introduzione di difetti configurazionali nel modello. Questo indica che i difetti configurazionali possono essere inclusi nella fase cristallina.

3.2.5.1 Compatibilità di difetti di stereoregolarità con la fase cristallina del sPBD12

Calcoli energetici tramite la meccanica molecolare sono stati eseguiti con lo scopo di ottenere il migliore accordo tra dati calcolati e sperimentali. In prima analisi sono state effettuate minimizzazioni dell'energia su modelli di cristalli perfetti, e successivamente su modelli di cristalli contenenti difetti configurazionali. In questi calcoli sono stati usati differenti funzioni di potenziale.

Modelli di cristalli perfetti

Minimizzazioni dell'energia conformazionale sono state effettuate per catene aventi simmetria *tcm* perfette impacchettate nella cella elementare ortorombica e gruppo spaziale *Pcam* trovati da Natta e Corradini²⁴, usando i seguenti campi di forza: Universal 1.02,⁵ Dreiding,⁶ MM2_85,⁴² e Compass.⁴³ Il termine elettrostatico è stato calcolato per i campi di forza Dreiding e Compass. Mantenendo il gruppo spaziale *Pcam*, minimizzazioni dell'energia sono state effettuate in funzione sia dei parametri conformazionali della catena sia degli assi della cella elementare. Abbiamo usato come parametri conformazionali di partenza della catena quelli precedentemente riportati,⁴⁴ e come parametri di partenza della cella elementare quelli sperimentalmente trovati.²⁴ Le coordinate frazionarie degli atomi di carbonio nei punti di minima energia ottenuti per

tutte le funzioni di potenziale sono mostrate in tabella 3.8 in confronto con quelli sperimentali. I parametri conformazionali delle catene ottenuti con le varie funzioni di potenziale sono molto simili a quelli sperimentali, come dedotto dalle coordinate frazionarie. Gli assi della cella elementare nei punti di minima energia ottenuti con tutte le funzioni di potenziale sono mostrate in tabella 3.9. I valori degli assi *a* e *b* sono più bassi rispetto ai corrispondenti valori sperimentali a temperatura ambiente, ma essi sono simili a quelli ottenuti per estrapolazione a 0 K dei plots dei valori di *a* e *b* in funzione della temperatura (figura 3.14). Viceversa, i valori calcolati dell'asse *c* sono in buon accordo con quelli sperimentali a temperatura ambiente. D'altra parte, è ben noto che, mentre i valori degli assi *a* e *b* dipendono dalla temperatura, il valore dell'asse *c* dei polimeri, siccome dipende solo dalla conformazione di catena, generalmente non varia con la temperatura. Questo è stato verificato per altri polimeri, come riportato in letteratura.⁴⁵⁻⁴⁷

Abbiamo anche calcolato i profili di diffrazione dei raggi X corrispondenti ai modelli di strutture cristalline perfette usando differenti funzioni di potenziale e quella corrispondente alla struttura cristallina proposta.²⁴ La figura 3.15 mostra i profili di diffrazione dei raggi X calcolati corrispondenti ai modelli delle strutture cristalline ottenute con tutte le funzioni di potenziale. La figura 3.16 mostra il profilo di diffrazione dei raggi X calcolato per la struttura cristallina sperimentale. L'accordo tra i profili della struttura cristallina ottenuta tramite calcoli della meccanica molecolare e quello riportata in figura 3.16 è molto buono per quanto riguarda l'intensità dei riflessi. Le posizioni dei riflessi, invece, sono leggermente differenti a causa dei differenti valori degli assi *a* e *b* della cella elementare.

Abbiamo anche confrontato il profilo calcolato di figura 3.16 con i profili sperimentali dei campioni A e B riportati in figura 3.3*b*. Gli indici di accordo sono stati calcolati per entrambi i campioni secondo la formula $R = (\sum |I_o - I_c| / \sum I_o) \cdot 100$, dove *I*_o e *I*_c sono le intensità osservate e calcolate dei riflessi dei profili di figura 3.3*b* e di figura 3.16, rispettivamente. I risultanti valori di *R* sono 6.8% e 18.1%, per i campioni A e B, rispettivamente.

Tabella 3.8. Coordinate frazionarie ottenute da minimizzazioni dell'energia della catena di sPBD12 con vari campi di forza confrontate con le coordinate frazionarie sperimentali (Rif. 24).

	Universal 1.02				Dreiding		
	x	y	z		x	y	z
C(1)	0.000	0.892	0.000		0.000	0.894	0.000
C(2)	0.012	0.029	0.250		0.012	0.028	0.250
C(3)	0.138	0.147	0.250		0.132	0.144	0.250
C(4)	0.145	0.360	0.250		0.139	0.354	0.250
	MM2_85				Compass		
	x	y	z		x	y	z
C(1)	0.000	0.891	0.000		0.000	0.901	0.000
C(2)	0.007	0.029	0.250		0.009	0.036	0.250
C(3)	0.135	0.162	0.250		0.136	0.161	0.250
C(4)	0.140	0.376	0.250		0.146	0.374	0.250

	Sperimentale		
	x	y	z
C(1)	0.000	0.916	0.000
C(2)	0.014	0.050	0.250
C(3)	0.136	0.143	0.250
C(4)	0.143	0.342	0.250

Tabella 3.9. Valori degli assi della cella elementare del sPBD12 ottenuti da minimizzazioni

	Universal 1.02	Dreiding	MM2_85	Compass
a (Å)	10.462	10.561	9.872	10.174
b (Å)	6.257	6.393	6.263	6.262
c (Å)	5.111	5.239	5.136	5.134

dell'energia con diversi campi di forza.

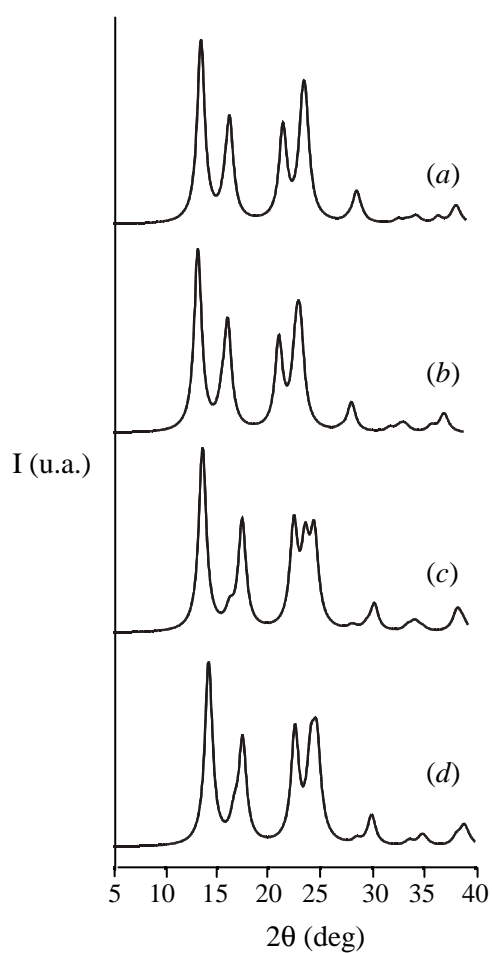


Figura 3.15. Profili di diffrazione dei raggi X calcolati per i modelli strutturali del sPBD12 ottenuti dalle minimizzazioni usando varie funzioni di potenziale. *a*): Universal 1.02; *b*): Dreiding; *c*): MM2_85; *d*): Compass.

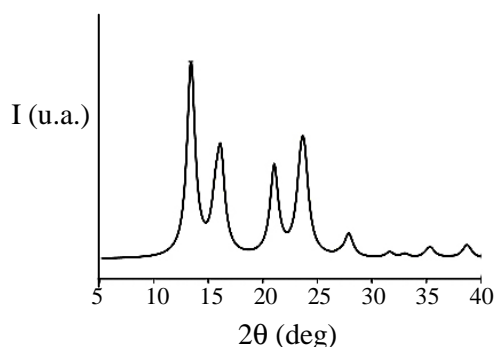


Figura 3.16. Profilo di diffrazione dei raggi X del sPBD12 calcolato dai parametri della cella elementare e dalle coordinate frazionarie della struttura cristallina riportata nel Rif.24.

Modelli di cristalli contenenti difetti

Il più alto valore di R calcolato per il campione B può essere attribuito ad una più alta percentuale di difetti che possono essere inclusi nella fase cristallina. È stata quindi esaminata la compatibilità dei difetti con la fase cristallina. A questo scopo sono stati considerati solo i difetti configurazionali (presenti in maggiore quantità rispetto a quelli costituzionali nei campioni A e B) che, lasciando la costituzione della catena principale invariata, possono influenzare la conformazione di catena. Abbiamo considerato due tipi di difetti configurazionali, cioè la presenza di triadi [mm] o di diadi [m] in catene completamente sindiotattiche della struttura cristallina ideale del Rif.24. Per introdurre la triade [mm] in una catena completamente sindiotattica, abbiamo cambiato la configurazione di un atomo chirale di carbonio della catena principale scambiando la posizione dell'atomo di idrogeno legato ad esso con quella del gruppo laterale $-\text{CH}=\text{CH}_2$, lasciando invariate le posizioni di tutti gli altri atomi. Per introdurre la diade [m] in una catena completamente sindiotattica, abbiamo cambiato la configurazione di un atomo chirale di carbonio della catena principale e di tutti gli atomi di carbonio chirali che lo seguono. L'introduzione di difetti causa brevi distanze intra- e intermolecolari. La figura 3.17 mostra in proiezione lungo l'asse *b* porzioni della struttura cristallina in cui sono state introdotte triadi e diadi (colorate in rosso), con l'indicazione di alcune distanze brevi tra atomi di carbonio che sorgono quando questi difetti sono introdotti. Siccome in questo stadio non abbiamo considerato cambiamenti conformazionali, le proiezioni lungo l'asse *c* della cella elementare delle strutture

cristalline contenenti entrambi i difetti sono approssimativamente le stesse di quella riportata in figura 3.18.

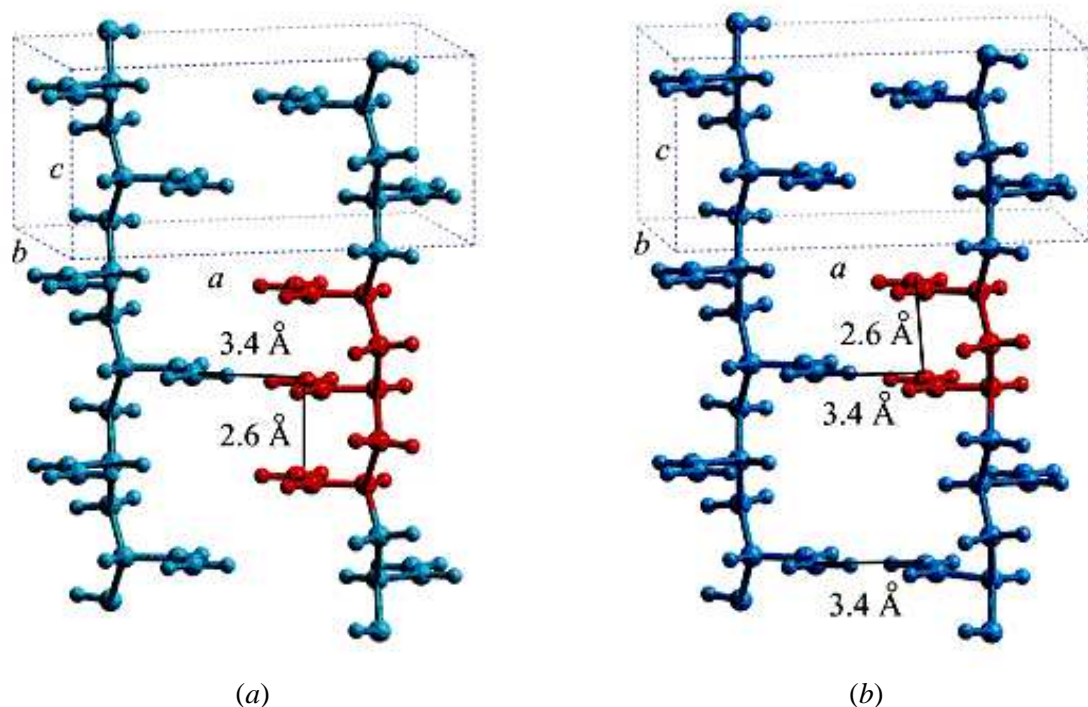


Figura 3.17. Proiezioni leggermente sfalsate lungo l'asse *b* di porzioni della struttura cristallina del sPBD12 contenente una triade [mm] *a*) e una diade [m] *b*) colorate in rosso con l'indicazione delle distanze più brevi che sorgono tra atomi di carbonio quando viene introdotto il difetto configurazionale.

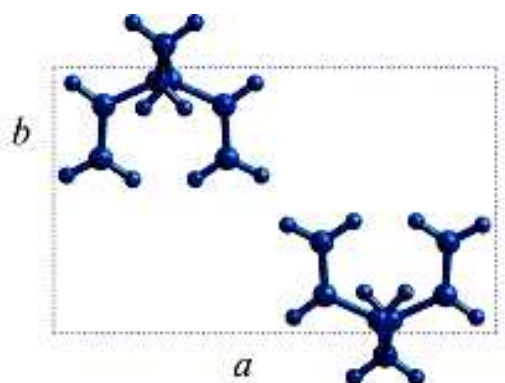


Figura 3.18. Proiezione lungo l'asse *c* del contenuto della cella elementare del sPBD12.

Sottolineiamo che, mentre l'introduzione delle triadi causa il sorgere di distanze brevi localizzate attorno ad essa, l'introduzione delle diadi causa il sorgere di distanze brevi tra tutti i gruppi laterali adiacenti che le seguono, cioè le distanze brevi si propagano lungo l'asse *c* della cella elementare. Quindi, mentre le distanze brevi possono essere rimosse da leggeri aggiustamenti conformazionali locali nel caso del difetto triade, questo potrebbe non essere possibile per il difetto diade. Abbiamo verificato questa affermazione effettuando minimizzazioni dell'energia su strutture cristalline contenenti catene aventi difetti isolati, e calcoli dei profili di diffrazione dei raggi X delle strutture ottimizzate. Allo scopo di simulare la percentuale di pentadi [rrrr] del campione A (62%) e del campione B (40%) abbiamo introdotto in ogni catena un errore configurazionale ogni 12 e ogni 8 unità monomeriche, rispettivamente. L'introduzione di una triade isotattica [mm] in una sequenza sindiotattica, trasforma 5 pentadi [rrrr] in 2 pentadi [rrmm], 2 pentadi [rrrm] e 1 pentade [rmmr]. Uno dei nostri campioni è costituito dal 62% di pentadi [rrrr] e quindi dal 38% di pentadi non completamente sindiotattiche. Se la mancata stereoregolarità è dovuta alla presenza di triadi [mm], per avere il 38% di pentadi non completamente sindiotattiche occorre introdurre $38/5 \sim 8$ triadi [mm], e quindi una triade [mm] ogni 12 unità monomeriche in una catena di 100 unità ($100/8 \sim 12$). Un calcolo analogo è stato fatto e per l'introduzione del difetto diade [m] e per il campione meno stereoregolare, da cui si deduce che per riprodurre la stereoregolarità del campione B bisogna introdurre un errore configurazionale ogni 8 unità monomeriche. I cristalli sono stati costruiti in modo tale che i difetti di catene adiacenti fossero lontani, cioè che ogni difetto fosse circondato da catene regolari.

Le posizioni degli atomi di carbonio di pezzi costituiti da cinque unità monomeriche contenenti la triade [mm] o la diade [m] nel "core", e le posizioni degli atomi alle stesse altezze delle catene adiacenti sono state variate, mentre le posizioni di tutti gli altri atomi e i valori dei parametri della cella elementare sono stati tenuti fissi e pari ai valori ritrovati da Natta e Corradini.²⁴

Le minimizzazioni dell'energia sono state effettuate con tutti i campi di forza precedentemente adottati. I risultati delle minimizzazioni sono sostanzialmente indipendenti dalla funzione di potenziale utilizzata.

Per le catene contenenti diadi [m], i valori dei minimi energetici dei cristalli sono alti a le conformazioni di catena sono molto differenti dalla conformazione della catena regolare.

In ogni caso, i profili di diffrazione dei raggi X calcolati sono significativamente differenti rispetto a quelli sperimentali, specialmente per quanto riguarda le intensità dei riflessi. Quindi, si pensa che questo tipo di difetto non può essere incluso nel cristallo.

Al contrario, i valori del minimo energetico del cristallo costituito da catene contenenti le triadi [mm] sono bassi. Gli angoli di torsione, sia per la catena principale che per i gruppi laterali, variano entro $\pm 10^\circ$ al massimo rispetto ai valori di partenza e cambiamenti minori sono stati osservati per tutti gli altri parametri conformazionali. In ogni caso, i cambiamenti più significativi sono localizzati nei dintorni dei difetti e influenzano prevalentemente le posizioni dei gruppi laterali della triade. La breve distanza intermolecolare è completamente rilassata e le distanze intramolecolari brevi sono aumentate quanto più possibile nel modello minimizzato. La figura 3.19 mostra due proiezioni della porzione di cristallo contenente il difetto triade nel punto di minima energia ottenuto dalla funzione di potenziale Universal 1.02. I profili di diffrazione dei raggi X calcolati sono simili a quelli sperimentali. Le figure 3.20a e 3.20b mostrano i profili di diffrazione dei raggi X calcolati per catene contenenti triadi ogni 12 e ogni 8 unità monomeriche, rispettivamente. Il valore di R calcolato confrontando i profili di figura 3.20a con quello di figura 3.3b (campione A) è 6.7%, mentre i valori di R calcolati confrontando i profili di figura 3.20a e 3.20b con quelli di figura 3.3b (campione B) sono 14.0% e 14.2%, rispettivamente. Questi risultati indicano che l'accordo col profilo sperimentale del campione A è leggermente migliore per la struttura cristallina con catene contenenti un errore configurazionale ogni 12 unità monomeriche ($R = 6.7\%$) rispetto all'accordo ottenuto per la struttura cristallina regolare ($R = 6.8\%$). Quindi pensiamo che i difetti contenuti nel campione A possono essere presenti come triadi [mm] nella fase cristallina. Confrontando i profili di diffrazione dei raggi X calcolati con il profilo del campione B, abbiamo trovato che il valore di $R = 18.1\%$ per la struttura cristallina ideale si abbassa se consideriamo un difetto triade ogni 12 unità monomeriche ($R = 14.0\%$) e un difetto triade ogni 8 unità monomeriche ($R = 14.2\%$). Il fatto che il valore di R si abbassa (specialmente per il campione meno regolare) se i profili di diffrazione dei raggi X sono calcolati per strutture cristalline contenenti difetti configurazionali costituiti da triadi [mm] isolate in catene sindiotattiche, indica che i difetti configurazionali presenti nel campione, evidenziati dall'analisi NMR, sono inclusi in una certa quantità nella fase cristallina.

Il migliore valore di R ottenuto confrontando il profilo del campione B con il profilo calcolato è 14.0%, significativamente più alto rispetto a quello ottenuto per il campione

A, che è $R = 6.7\%$. Pensiamo che un migliore valore di R per il campione B non è facilmente ottenibile. Questo può essere attribuito al fatto che il campione B presenta anche una maggiore concentrazione di difetti costituzionali che non sono stati considerati nei nostri studi. Inoltre, l'alta concentrazione di difetti (inclusi i difetti costituzionali), e le dimensioni limitate dei cristalli fanno sì che i riflessi non sono ben risolti e il contributo esatto della fase amorfa non può essere facilmente valutato nel profilo di diffrazione dei raggi X sperimentale del campione B. Altresì, il profilo sperimentale è difficile da simulare usando software che si adattano bene a sistemi completamente cristallini.

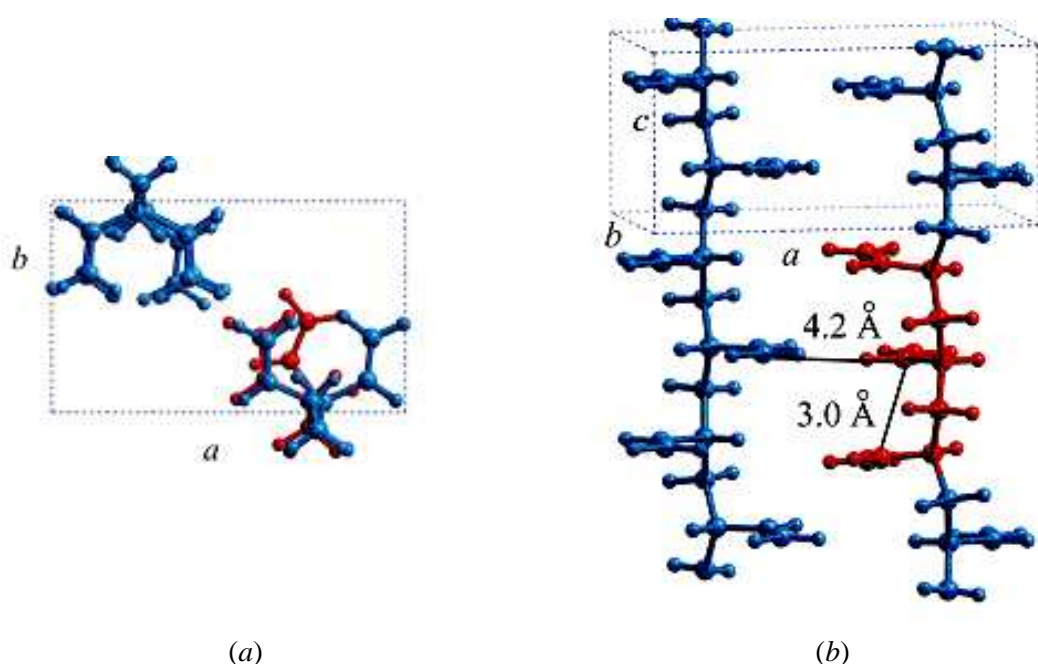


Figura 3.19. Proiezioni di porzioni della struttura cristallina del sPBD12 contenente una triade [mm] in un punto di minima energia ottenuta con la funzione di potenziale Universal 1.02, con l'indicazione delle distanze più brevi. *a)* lungo l'asse *c* e *b)* leggermente sfalsata lungo l'asse *b*.

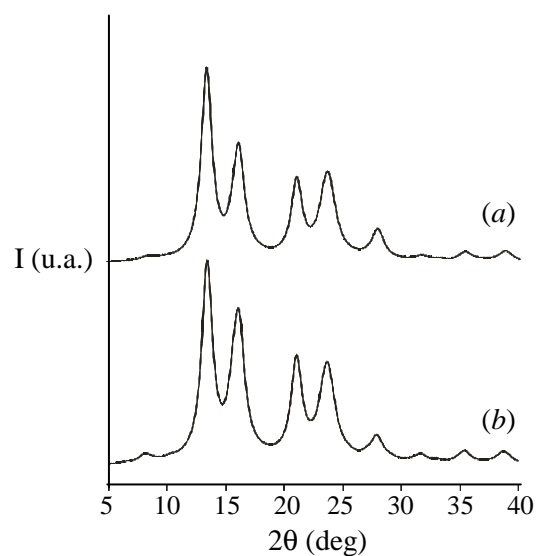
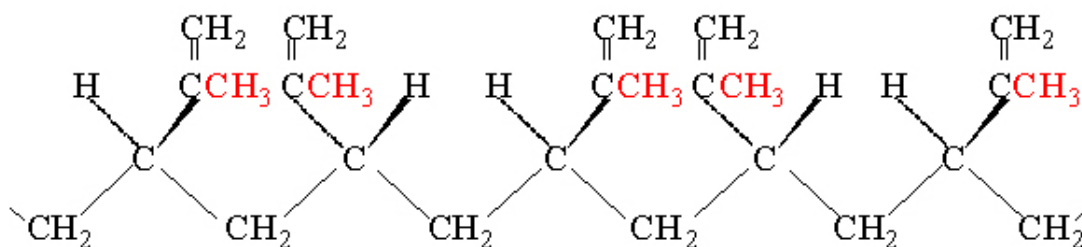


Figura 3.20. Profili di diffrazione dei raggi X calcolati per la struttura cristallina del PBD12 avente catene prevalentemente sindiotattiche impacchettate nella cella elementare ortorombica e gruppo spaziale *Pcam* proposto da Natta e Corradini *a)* contenente triadi [mm] ogni 12 unità monomeriche, e *b)* contenente triadi [mm] ogni 8 unità monomeriche.

3.3 Il 3,4-poli(2-metil-1,3-butadiene) sindiotattico (sPMBD34)

Recenti sistemi catalitici basati su composti di ferro e alchilalluminio [(bipi)₂FeEt₂-MAO; (bipi = 2,2'-bipiridina)] hanno prodotto il 3,4 poli(2-metil-1,3-butadiene) stereoregolare e prevalentemente sindiotattico (sPMBD34)⁴⁸ per polimerizzazione di addizione 3,4 del 2-metil-1,3-butadiene. Il polimero è stato sintetizzato nel laboratorio del Prof. Porri al Politecnico di Milano.

Nello schema 5 è riportata una porzione di catena del 3,4-poli(2-metil-1,3-butadiene) sindiotattico (sPMBD34) comprendente cinque unità monomeriche. Questo polimero differisce dal polibutadiene 1,2 sindiotattico per la sostituzione di un atomo di idrogeno con un gruppo metile (in rosso) nel gruppo laterale.



schema 5

3.3.1 Caratterizzazione del campione polimerico

Uno studio NMR è stato effettuato dal gruppo di ricerca del Prof. Porri a Milano. I campioni del polimero all'osservazione NMR, appaiono prevalentemente sindiotattici, ma con un sostanziale ammontare di errori configurazionali per la presenza di triadi isotattiche isolate nella catena polimerica.⁴⁹

Il polimero è stato da noi caratterizzato tramite misure IR, diffrazione dei raggi X e misure DSC.

Da una analisi IR sembrano essere quasi del tutto assenti errori costituzionali dovuti ad addizione 1,2 nella polimerizzazione del 2-metil-1,3-butadiene. In figura 3.21 è mostrato lo spettro IR di un campione tal quale di sPMBD34 in cui si osserva infatti un basso assorbimento da parte del CH vinilico alla sinistra di 3000 (1/cm). In tabella 3.10 sono riportati i valori di numero d'onda ai quali si registrano gli assorbimenti (A) nel campo infrarosso, dei gruppi funzionali presenti nel sPMBD34.

Tabella 3.10. Assorbimento IR a diversi valori di numeri d'onda dei gruppi funzionali presenti nel sPMBD34.

	Assorbimento (A)	numero d'onda (1/cm)
alchene		
C=C	debole - medio	1650
C-H vinilico		sinistra di 3000
C-H alifatici	debole	destra di 3000
alcani		
C-H	forte	3000
C-H	medi	1450 e 1375
metile		
C-H stretching	forti	2960 e 2870
C-H bending	medi	1450 e 1375

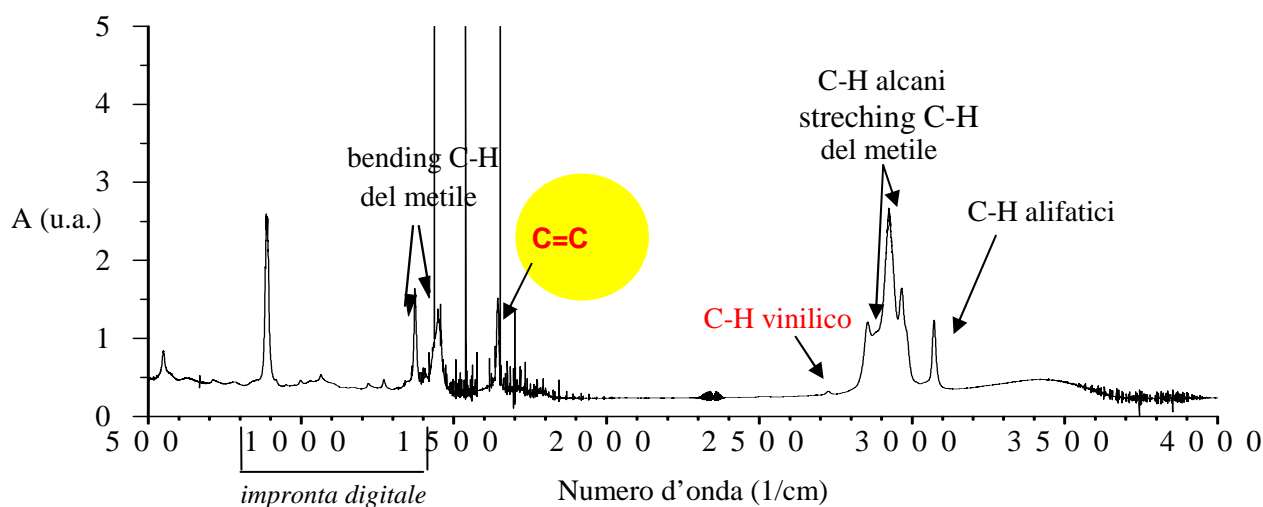


Figura 3.21 Spettro IR X di un campione di sPMBD34 tal quale.

In figura 3.22 è mostrato il profilo di diffrazione dei raggi X del campione tal quale insieme al profilo di diffrazione della parte amorfa. Il campione amorfo è stato ottenuto riscaldando, nello strumento DSC, il polimero al di sopra dei 390°C alla velocità di 10°C/min e raffreddandolo alla stessa velocità. La cristallinità calcolata x_c (%) è del 50%.

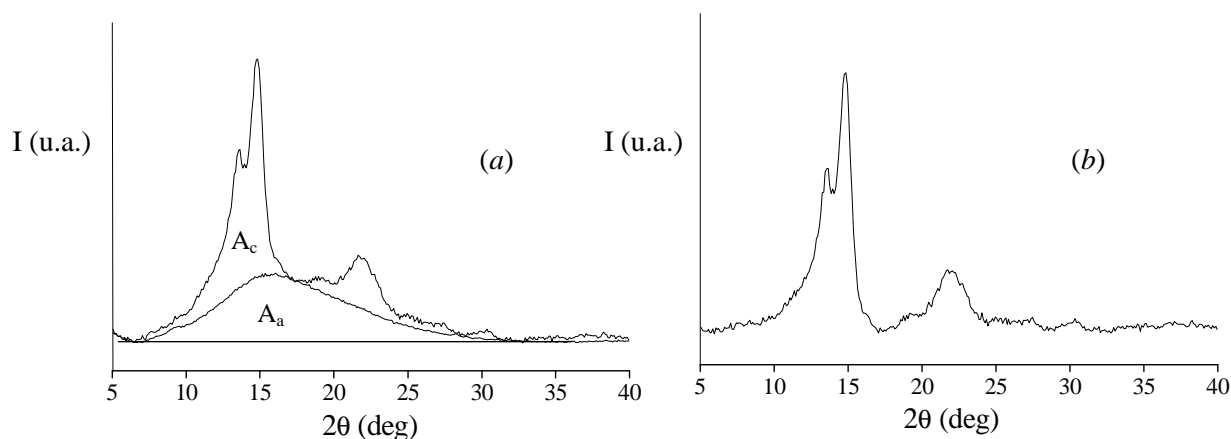


Figura 3.22 Profili di diffrazione dei raggi X del campione di sPMBD34 *a*) tal quale con l'indicazione del profilo dovuto alla diffrazione della fase amorfa *b*) ottenuto dopo la sottrazione del contributo dovuto alla fase amorfa dal profilo del campione semicristallino.

Il profilo di diffrazione dei raggi X del sPMBD34 è molto simile nell'aspetto a quello del sPBD12 (figura 3.3). È probabile, come poi sarà verificato anche tramite calcoli di energia conformazionale e di impacchettamento, che i due polimeri presentano una struttura cristallina simile. I picchi di diffrazione tuttavia si registrano per valori di 2θ più bassi per il sPMBD34, il che indica che probabilmente la cella elementare del sPMBD34 è più grande di quella del sPBD12.

In figura 3.23 è riportato il termogramma DSC del campione di sPMBD34 tal quale ottenuto riscaldando il campione fino a 180°C (*a*), raffreddando il campione fuso a temperatura ambiente (*b*) e riscaldando il campione così cristallizzato di nuovo ad una temperatura di 180°C (*c*). I picchi di fusione e cristallizzazione coprono ampi intervalli di temperatura (curva *a*: 70-160°C; curva *b*: 50-150°C; curva *c*: 70-150°C). Tale slargamento dei picchi è dovuto probabilmente alla non elevata stereoregolarità del polimero.

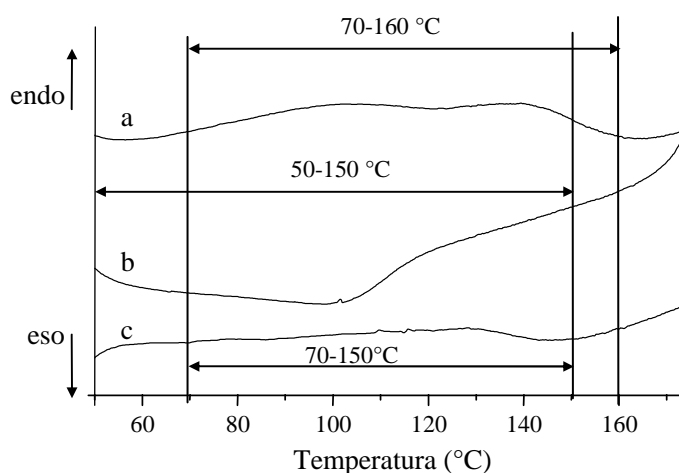


Figura 3.23. Termogramma DSC registrato in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto del campione sPMBD34 tal quale a): curva di riscaldamento del campione tal quale; b): curva di raffreddamento del campione fuso; c): curva di riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso.

Siccome lo slargamento dei picchi all'analisi DSC rende difficile l'individuazione dei processi di fusione e cristallizzazione, per avere ulteriore conferma di questi processi sono state registrate figure di diffrazione dei raggi X al variare della temperatura (30°C, 100 °C e 150°C) di un campione riscaldato a 150°C sotto pressa per 5 minuti e raffreddato per "quench" in acqua e ghiaccio per 30 minuti. Il profilo di diffrazione dei raggi X del campione così trattato è mostrato in figura 3.24. Dal confronto dei profili di diffrazione dei raggi X di figura 3.24 e figura 3.22a si nota che il campione trattato mostra, rispetto al campione tal quale, un aumento della cristallinità e delle dimensioni dei cristalliti. Sono anche visibili inoltre, nel campione trattato, effetti di orientamento, dovuti probabilmente alla pressione esercitata nell'ottenimento del film, che variano le intensità relative dei picchi di diffrazione.

Le immagini di diffrazione alle diverse temperature sono state raccolte sul campione trattato sotto pressa a 150°C, posto in un capillare di Lindman in atmosfera di azoto usando la camera piatta (figura 3.25).

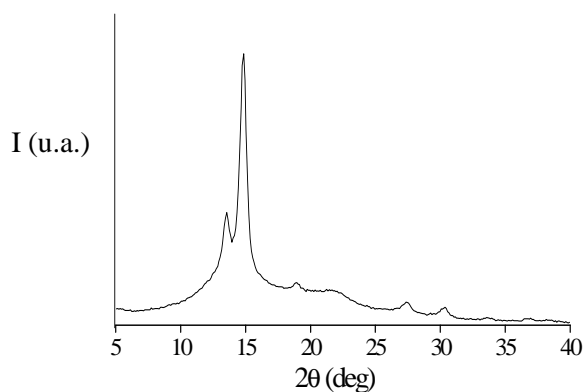


Figura 3.24. Profilo di diffrazione dei raggi X di un campione di sPMBD34 riscaldato a 150°C sotto pressa per 5 minuti e raffreddato per "quench" in acqua e ghiaccio per 30 minuti.

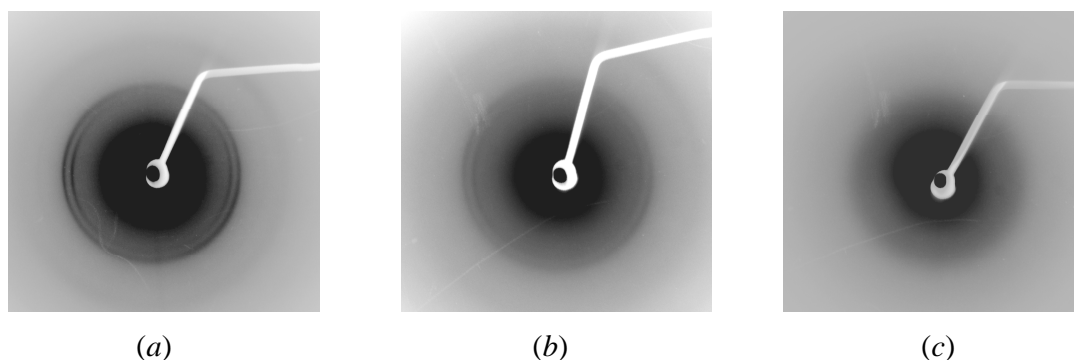


Figura 3.25 Figure di diffrazione dei raggi X, registrate alla camera piatta, di un campione di 3,4-poli(2-metil-1,3-butadiene) sindiotattico (sPMBD34) riscaldato a 150°C sotto pressa e raffreddato per "quench" in acqua e ghiaccio. Le immagini sono state raccolte a diverse temperature: a) 30°C, b) 100°C, c) 150°C.

In tabella 3.11 sono riportati gli angoli di diffrazione 2θ e le intensità dei riflessi (laddove sono visibili) delle immagini di diffrazione dei raggi X alle diverse temperature (figura 3.25).

Tabella 3.11. Angoli di diffrazione 2θ e intensità dei riflessi I delle immagini di diffrazione dei raggi X di figura 3.25.

Figura 3.25a		Figura 3.25b	
2θ (deg)	I	2θ (deg)	I
13.57	s	13.21	m
14.93	s	14.65	m
22.09	w	21.98	vw

La trasformazione dei riflessi negli spettri di diffrazione delle figure 3.25a e 3.25b in aloni diffusi (figura 3.25c) alle alte temperature, conferma il passaggio completo dallo stato cristallino allo stato fuso tra i 100 e i 150°C. Nello spettro di diffrazione ottenuto a 30°C l'intensità di diffrazione non costante per determinati valori di 2θ conferma l'orientamento del campione iniziale dovuto probabilmente alla pressione esercitata nell'ottenimento del film.

Inizialmente il fatto che, per questo polimero, i picchi di fusione e cristallizzazione non fossero ben evidenti nei termogrammi DSC, indusse a pensare che il polimero potesse fondere a temperature più elevate. Quindi misure DSC furono fatte riscaldando il campione di sPMBD34 anche a temperature elevate (450°C). In figura 3.26 è riportato il termogramma DSC registrato al Mettler, in atmosfera di azoto, riscaldando il campione di sPMBD34 alla temperatura di 450°C (a), raffreddando il campione alla temperatura di 150°C (b) e riscaldando nuovamente il campione alla temperatura di 450°C (c). Da notare che l'apparecchio Mettler è tarato in modo opposto al Perkin-Elmer, per cui le direzioni eso e endo sono invertite rispetto al Perkin-Elmer. Durante il riscaldamento (curva a in figura 3.26) si osserva un picco esotermico intorno ai 335 °C seguito, probabilmente, da una successiva decomposizione del polimero. Infatti la decomposizione del polimero impedisce la successiva cristallizzazione e rifusione e quindi non si osservano i picchi relativi a tali fenomeni nelle curve di figura 3.26b e 3.26c rispettivamente. Per essere sicuri che il picco esotermico non potesse essere attribuito ad un processo di cristallizzazione, e quindi ad una transizione cristallo-cristallo indotta dalla temperatura, sono stati fatti profili di diffrazione dei raggi X di campioni di sPMBD34 portati a 390°C (temperatura alla quale finisce la trasformazione esoterma) e raffreddati a temperatura ambiente. In figura 3.27 sono riportati i profili di diffrazione dei raggi X di campioni di sPMBD34 portati a 390°C e raffreddati a temperatura ambiente lentamente (a) e per "quench" in azoto liquido (b). In entrambi i casi si vede che il campione risulta amorfo per cui si è pensato che il picco esotermico potesse essere associato ad un processo di reticolazione dovuto all'apertura dei doppi legami presenti nei gruppi laterali della catena molecolare, che ha portato ad una distruzione dell'ordine cristallino. Per confermare questa ipotesi sono stati fatti misure IR di un campione di sPMBD34 riscaldato a 390 °C e poi raffreddato. In figura 3.28 è riportato lo spettro IR del campione così trattato. Si vede che l'assorbimento dovuto alla presenza del doppio legame a 1650 (1/cm) per il campione non trattato nello spettro IR di figura 3.21 si riduce notevolmente nel campione portato a 390 °C temperatura alla

quale la transizione esoterma è avvenuta. Questo sembrerebbe confermare l'avvenuta reticolazione del polimero.

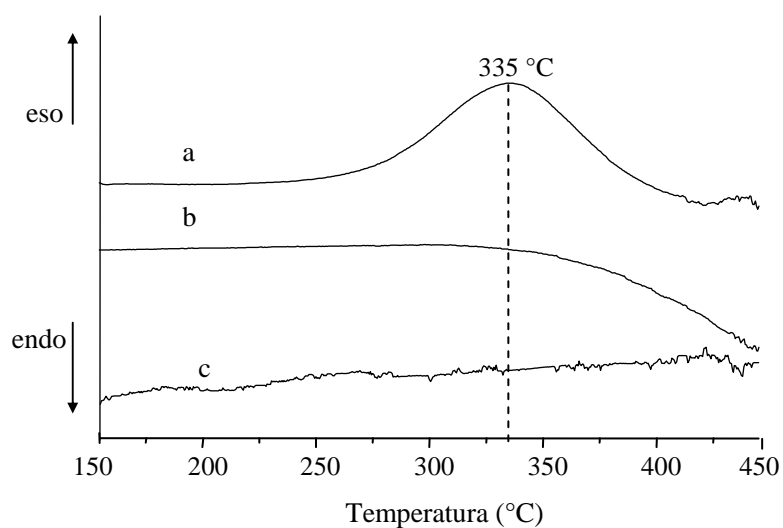


Figura 3.26. Termogramma DSC registrato al Mettler, in atmosfera di azoto, di un campione di sPMBD34 tal quale. Il campione è stato riscaldato alla temperatura di 450°C (a), raffreddato alla temperatura di 150°C (b) e riscaldato nuovamente alla temperatura di 450°C (c), usando velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C/min.

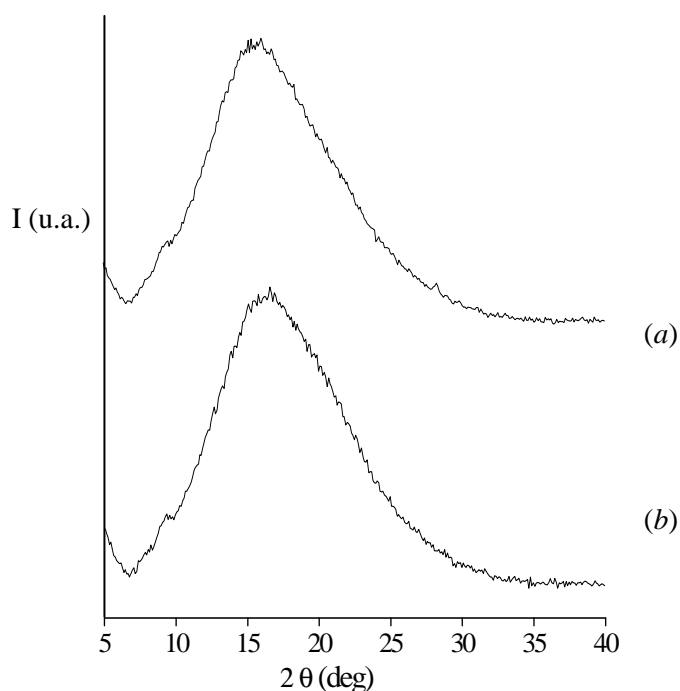


Figura 3.27. Profili di diffrazione dei raggi X di campioni di sPMBD34 riscaldati a 390°C e raffreddati a temperatura ambiente a) lentamente e b) per “quench” in azoto liquido.

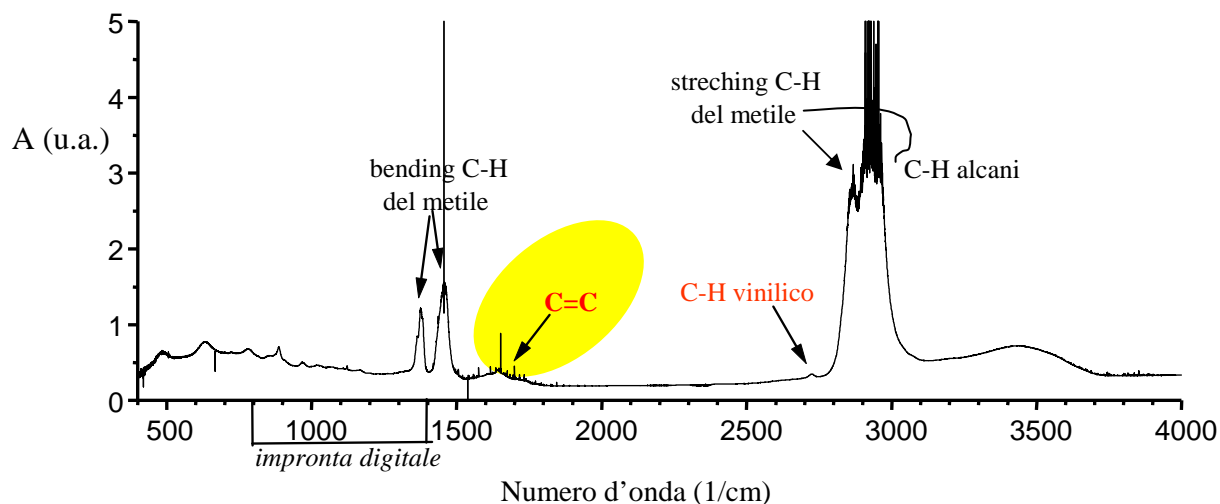


Figura 3.28. Spettro IR di un campione di sPMBD34 dopo la trasformazione esoterma a 390°C. Il profilo di diffrazione dei raggi X relativo a questo campione è quello riportato in figura 3.27.

Picchi di diffrazione dei raggi X al variare della temperatura sono stati effettuati per osservare le eventuali variazioni strutturali fino a 390 °C. Il polimero non subisce variazioni strutturali con l'aumentare della temperatura. I riflessi si spostano solo a valori di 2θ più bassi per l'aumento delle dimensioni degli assi della cella elementare con la temperatura. Dopo i 120°C circa il campione appare amorfo e il profilo di diffrazione non subisce ulteriori variazioni con l'aumentare della temperatura. Tali profili sono mostrati in figura 3.29 fino alla temperatura di 200 °C.

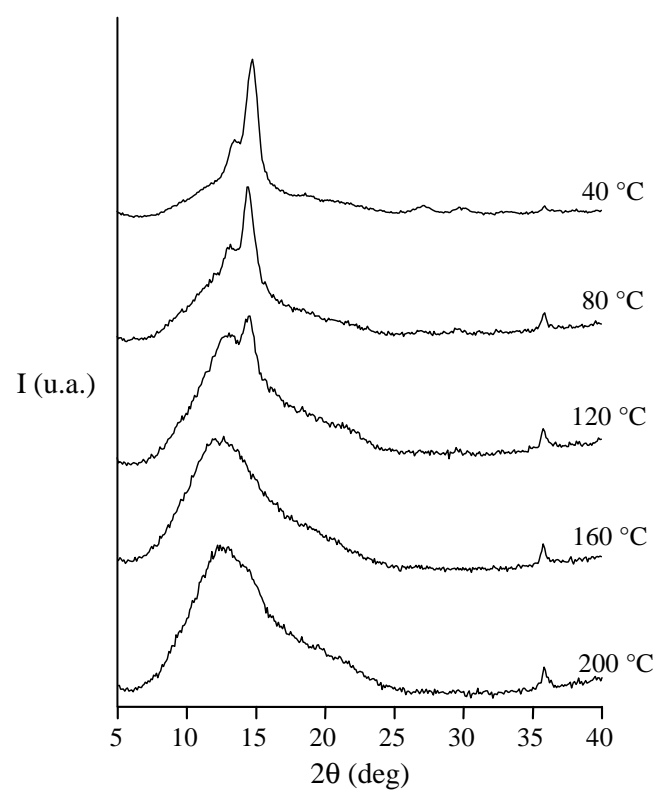


Figura 3.29. Profili di diffrazione dei raggi X alle diverse temperature indicate di un campione di sPMBD34 presso-fuso a 150 °C e raffreddato per “quench” in acqua e ghiaccio.

3.3.2 Struttura cristallina del sPMBD34

La struttura cristallina del sPMBD34 è stata determinata tramite l'uso congiunto della diffrazione dei raggi X e della meccanica molecolare per il calcolo dell'energia conformazionale e di impacchettamento.

Lo studio della struttura del sPMBD34 è stato intrapreso considerando le analogie costituzionali e configurazionali tra questo polimero e il sPBD12, la cui struttura è nota.²⁴ Come per il sPBD12 anche per il sPMBD34 da calcoli di energia conformazionale sulla catena nello stato cristallino risultano due minimi energetici corrispondenti rispettivamente ad una conformazione *trans* planare a minore energia ed una elicoidale ad energia lievemente maggiore. È stata quindi assunta la simmetria *tcm* della catena ed ipotizzando che il sPBD12 e il sPMBD34 presentino la stessa simmetria non solo per quanto riguarda la conformazione di catena ma anche per il tipo di impacchettamento è stato assunto il gruppo spaziale *Pbcm*, lo stesso della struttura *trans* planare del sPBD12, in cui gli elementi di simmetria della catena (piani *glide* e *mirror*) sono anche cristallografici e le catene sono disposte in filari lungo la direzione dell'asse *a*.

Infatti, il gruppo spaziale *Pbcm* è quello proposto per la struttura cristallina del sPBD12²⁴ e, come riportato in un precedente lavoro⁴⁴, esso dà il migliore modo di impacchettamento per questo polimero se gli elementi di simmetria della catena sono assunti come elementi di simmetria cristallografici. In verità, il gruppo spaziale proposto nel rif. 24 è *Pcam* che corrisponde al *Pbcm* se si effettua uno scambio tra gli assi *a* e *b* della cella elementare.

3.3.2.1 Diffrazione dei raggi X di fibre orientate

La maggior parte delle informazioni necessarie per l'indagine strutturale dei cristalli polimerici si ottiene da immagini di diffrazione dei raggi X di campioni in morfologia fibrosa.

I cristalli di polimeri sono caratterizzati dall'avere l'asse di catena parallelo ad uno degli assi della cella elementare usualmente indicato come asse *c*. Nei campioni in morfologia fibrosa, i cristalliti si orientano disponendosi con l'asse di catena circa parallelo alla direzione di stiro (asse di fibra). In questo modo la direzione dell'asse di fibra viene a coincidere, almeno approssimativamente, con un asse cristallografico. Gli

altri due assi cristallografici dei cristalliti sono invece orientati in modo casuale. Di conseguenza lo spettro di diffrazione dei raggi X che si ottiene da tali fibre è analogo a quello che si otterrebbe da un singolo cristallo che venisse fatto ruotare continuamente intorno ad uno dei suoi assi cristallografici durante l'irraggiamento.

Dagli spettri di diffrazione dei raggi X di fibra si può determinare il periodo di ripetizione delle catene polimeriche e, quindi, la lunghezza dell'asse c della cella elementare attraverso la relazione:

$$c = \frac{\ell \lambda}{\sin[\arctg(q_\ell/r)]}$$

dove r è il raggio della camera cilindrica in mm, q_ℓ è la distanza, in mm, tra la linea dei riflessi dello strato ℓ e quella dei riflessi equatoriali, e λ è la lunghezza d'onda, in Å, dei raggi X.

Il campione di sPMBD34 tal quale è stato trattato sotto pressa a 150°C per 20 minuti, raffreddato per “quench” in acqua e ghiaccio per circa 10 minuti e stirato alla temperatura di 50 - 60 °C fino ad ottenere un $\Delta l = 450\%$.

La figura 3.30 mostra lo spettro di fibra ottenuto con la camera cilindrica. Il campione stirato appare ben orientato e il suo spettro esibisce diversi riflessi equatoriali ma un numero basso di riflessi di strato. L'analisi dello spettro di fibra ha permesso la determinazione del valore dell'asse c della cella elementare ($c = 5.25 \pm 0.10$ Å) tipico di una conformazione *trans* planare delle catene.

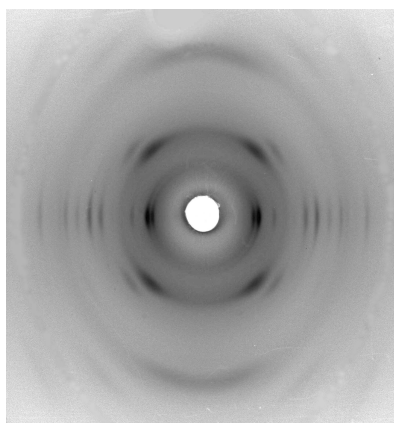


Figura 3.30. Immagine di diffrazione dei raggi X di un campione di sPMBD34 presso-fuso a 150°C per 20 minuti, raffreddato per “quench” in acqua e ghiaccio per circa 10 minuti e stirato fino ad ottenere un $\Delta l = 450\%$.

Tutti i riflessi osservati nello spettro di figura 3.30 sono riportati nella tabella 3.12.

Tabella 3.12. Coordinate x e y dei riflessi sulla lastra fotografica, angoli di diffrazione 2θ , distanze di Bragg d , coordinate cilindriche reciproche ξ e ζ ed intensità dei riflessi I osservati nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 3.30.

spettro di fibra di figura 3.30							
ℓ	2x (mm)	2y (mm)	2θ (deg)	d (Å)	ξ (1/Å)	ζ (1/Å)	I
0	27.00	0	13.50	6.56	0.152	0	s
0	29.52	0	14.76	6.00	0.166	0	vs
0	37.78	0	18.89	4.70	0.212	0	w-vw
1	27.22	35.87	21.88	4.06	0.314	0.194	m
1	37.34	35.56	25.20	3.53	0.342	0.192	w
0	54.38	0	27.19	3.28	0.304	0	w
0	60.40	0	30.20	2.96	0.338	0	w
0	66.78	0	33.39	2.68	0.372	0	vw
0	73.00	0	36.50	2.46	0.406	0	vw
2	19.00	82.70	36.90	2.44	0.558	0.379	m-w
0	76.20	0	38.10	2.36	0.423	0	vw
2	35.40	82.70	39.40	2.87	0.579	0.379	vw
0	86.90	0	43.45	2.08	0.480	0	vw
2	53.04	84.30	43.88	2.06	0.619	0.384	vw

s = forte, vs = molto forte, m = medio, w = debole, vw = molto debole

Dai dati di tabella 3.12 è stato possibile proporre varie ipotesi di celle elementari. La cella che sembra indicizzare meglio tutti i riflessi osservati è una cella elementare ortorombica: $a = 6.60$ Å, $b = 13.49$ Å, $c = 5.25$ Å.

Le posizioni e le intensità dei riflessi osservati nello spettro di figura 3.30, e i riflessi letti nei profili di diffrazione dei raggi X di figure 3.22a e 3.24 sono riportati nella tabella 3.13. Dal confronto si deduce che si tratta della stessa forma cristallina.

Tabella 3.13. Angoli di diffrazione 2θ distanze di Bragg d , ed intensità dei riflessi I osservati nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figure 3.30, 3.22a e 3.24. Solo i riflessi nell'intervallo di 2θ da 5° a 40° sono stati considerati.

Spettro di figura 3.30				Profilo di figura 3.22a			Profilo di figura 3.24		
ℓ	$2\theta(\text{deg})$	$d(\text{\AA})$	I	$2\theta(\text{deg})$	$d(\text{\AA})$	I	$2\theta(\text{deg})$	$d(\text{\AA})$	I
0	13.50	6.56	s	13.63	6.50	s	13.54	6.54	m
0	14.76	6.00	vs	14.79	5.99	vs	14.82	5.98	vs
0	18.89	4.70	w-vw	18.92	4.69	w	18.95	4.68	w
1	21.88	4.06	m	21.84	4.07	m	21.81	4.07	w
1	25.20	3.53	w	25.44	3.50	vw			
0	27.19	3.28	w	27.25	3.27	vw	27.40	3.25	w
0	30.20	2.96	w	30.30	2.95	vw	30.30	2.95	w
0	33.39	2.68	vw						
0	36.50	2.46	vw						
2	36.90	2.44	m-w						
0	38.10	2.36	vw						
2	39.40	2.87	vw						

I dati di diffrazione dei raggi X sono stati usati in seguito per il confronto con gli spettri calcolati per vari modelli teorici della struttura cristallina.

3.3.2.2 Analisi conformazionale

Le catene dei polimeri vinilici sindiotattici nello stato cristallino assumono le conformazioni a bassa energia più comuni caratterizzate da sequenze degli angoli di torsione nella catena principale del genere TTTT o $TG^\pm G^\pm T$ (con le coppie $G^\pm G^\pm$ che comprendono un gruppo CH_2). Conformazioni di catena con entrambe queste sequenze degli angoli di torsione sono state trovate per vari polimeri vinilici sindiotattici.^{4,38,50-57} Come conseguenza, il polimorfismo conformazionale è molto comune per questa classe di polimeri. Per polimeri aventi gruppi laterali planari, la conformazione a più bassa energia corrisponde solitamente alla sequenza TTTT (come per esempio nel polistirene sindiotattico);⁴ la catena assume come elemento di simmetria un piano *glide* parallelo all'asse di catena e i gruppi di ripetizione lineari possibili sono *tc* o *tcm*. Per polimeri

aventi un gruppo laterale non planare la sequenza TG^+G^+T è preferita (come per esempio nel polipropilene sindiotattico);³⁶ la catena assume una simmetria elicoidale e il gruppo di ripetizione lineare è $s(M/N)2$.

Per il sPMBD34 il gruppo di ripetizione lineare $s(M/N)2$ è stato escluso perché esso richiederebbe un valore dell'asse c più alto di quello trovato sperimentalmente (almeno 7\AA per il rapporto minimo $M/N = 2$). Siccome i gruppi laterali tendono a stare in posizioni *staggered* rispetto alla catena principale, come trovato per le catene estese di altri polimeri sindiotattici,^{4,44} il gruppo di ripetizione lineare tcm , che prevede piani *mirror* perpendicolari al piano *glide*, è preferito rispetto al gruppo di ripetizione lineare tc .

Abbiamo effettuato minimizzazioni dell'energia della catena isolata sotto il vincolo della simmetria tcm usando vari campi di forza (Universal 1.02,⁵ UFF_Valbond,⁵⁸ Dreiding,⁶ MM2_85,⁴² e Compass⁴³) con lo scopo di trovare i migliori parametri conformazionali. La simmetria tcm implica che un angolo di torsione e due angoli di valenza della catena principale sono variabili indipendenti. La figura 3.31 mostra una porzione di catena di polimero che comprende due unità monomeriche con l'indicazione delle sequenze degli angoli di valenza e di torsione della catena principale per la simmetria tcm . La tabella 3.14 mostra i valori dei parametri della catena principale e dell'asse c ottenuti nel punto di minima energia per ogni campo di forza. Il valore dell'asse c calcolato col campo di forza Dreiding si accorda molto bene al valore sperimentale, mentre i valori calcolati dagli altri campi di forza risultano leggermente più bassi. I valori di θ sono più bassi di circa 10° rispetto alla conformazione *trans* per tutti i campi di forza. Tutti i campi di forza danno valori di τ_{CH} leggermente più bassi rispetto a quelli di τ_{CH_2} .

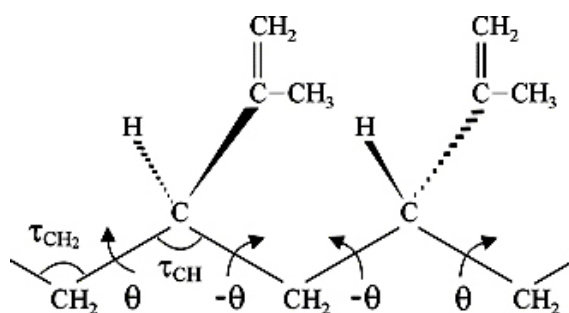


Figura 3.31. Porzione di catena di sPMBD34 contenente due unità monomeriche con l'indicazione delle sequenze degli angoli di valenza e di torsione della catena principale per la simmetria tcm .

Tabella 3.14. Valori degli angoli di valenza e di torsione della catena principale e dell'asse c ottenuti dalle minimizzazioni dell'energia interna della catena isolata del sPMBD34 avente simmetria tc_m , per diversi campi di forza.

Campo di forza	τ_{CH} (deg)	τ_{CH_2} (deg)	θ (deg)	c (Å)
Universal 1.02	111.2	111.9	-171.0	5.11
UFF_Valbond	113.0	114.0	-169.1	5.15
Dreiding	113.4	114.3	-169.4	5.25
MM2_85	112.3	112.7	-172.8	5.12
Compass	112.8	113.2	-172.6	5.14

3.3.2.3 Analisi di impacchettamento

Minimizzazioni dell'energia interna del cristallo di sPMBD34 in funzione dei parametri conformazionali e dei parametri della cella elementare sono state fatte usando i campi di forza precedentemente adottati nelle minimizzazioni dell'energia della catena isolata. Come punto di partenza per ogni minimizzazione abbiamo usato i parametri conformazionali corrispondenti al minimo di energia della conformazione della catena isolata del sPMBD34, e gli assi a e b della cella elementare del sPBD12, cioè 6.60Å e 10.98Å rispettivamente. I valori ottimizzati degli angoli di valenza e di torsione della catena principale e dei parametri della cella elementare per i vari campi di forza sono mostrati in tabella 3.15. L'accordo tra i valori ottimizzati ottenuti con diversi campi di forza è buono, le più alte deviazioni dai valori principali degli assi della cella elementare sono 1.0Å, 0.7Å e 0.1Å per a , b e c , rispettivamente. I valori di τ_{CH} e τ_{CH_2} ottenuti per i vari campi di forza sono uguali o simili, e più alti rispetto a quelli ottenuti per la catena isolata, mentre i valori di θ sono più vicini a 180°. Come conseguenza, i valori dell'asse c sono leggermente più alti rispetto a quelli calcolati per la catena isolata e in accordo molto buono con quello sperimentale. Dal confronto tra i valori ottimizzati degli assi della cella elementare del sPMBD34 ottenuti con diverse funzioni di potenziale e quelli sperimentalmente trovati per il sPBD12, osserviamo che i valori di a sono molto simili (eccetto che per UFF_Valbond), i valori dell'asse c sono leggermente più alti e i valori di b sono sostanzialmente più alti.

Tabella 3.15. Valori degli angoli di valenza e di torsione della catena principale e dei parametri della cella elementare ottenuti dalle minimizzazioni dell'energia interna dei modelli delle strutture cristalline del sPMBD34 nel gruppo spaziale *Pbcm* per diversi campi di forza.

Campo di forza	τ_{CH} (deg)	τ_{CH_2} (deg)	θ (deg)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Universal 1.02	113.9	113.9	-178.7	6.48	12.26	5.27
UFF_Valbond	116.4	116.4	-179.1	7.82	12.11	5.30
Dreiding	113.9	114.5	-171.6	6.59	13.03	5.27
MM2_85	114.1	114.1	178.5	6.47	11.77	5.23
Compass	113.1	113.3	-175.1	6.48	12.56	5.15

La figura 3.32 mostra i profili di diffrazione dei raggi X di polveri calcolati corrispondenti al minimo di energia dei modelli delle strutture cristalline ottenuti con le varie funzioni di potenziale, in confronto con il profilo della fase cristallina, ottenuto come differenza tra il profili del campione semicristallino e del campione amorfo. Tutti i profili calcolati sono, complessivamente, simili al profilo sperimentale, anche se, da una accurata ispezione, il profilo (c) è in migliore accordo sia per le posizioni che per le intensità dei riflessi. Quindi il modello corrispondente al profilo (c) di figura 3.32 è stato usato come punto di partenza per il raffinamento della struttura cristallina del sPMBD34.

La struttura è stata raffinata variando leggermente, per tentativi, i valori degli assi a e b della cella elementare e calcolando, ogni volta, mediante minimizzazione dell'energia, la corrispondente migliore struttura. Siccome lo spettro di fibra contiene sull'equatore un grande numero di riflessi risolti, il confronto è stato effettuato confrontando il profilo di diffrazione dei raggi X di polveri osservato e i profili di polveri calcolati ed il profilo equatoriale estratto dallo spettro di fibra sperimentale con vari profili equatoriali calcolati per la fibra. Questi profili sono stati calcolati usando valori di a e b di tentativo e ottimizzando i corrispondenti modelli della struttura cristallina sotto il vincolo del gruppo spaziale *Pbcm*, fino al migliore accordo con il profilo sperimentale.

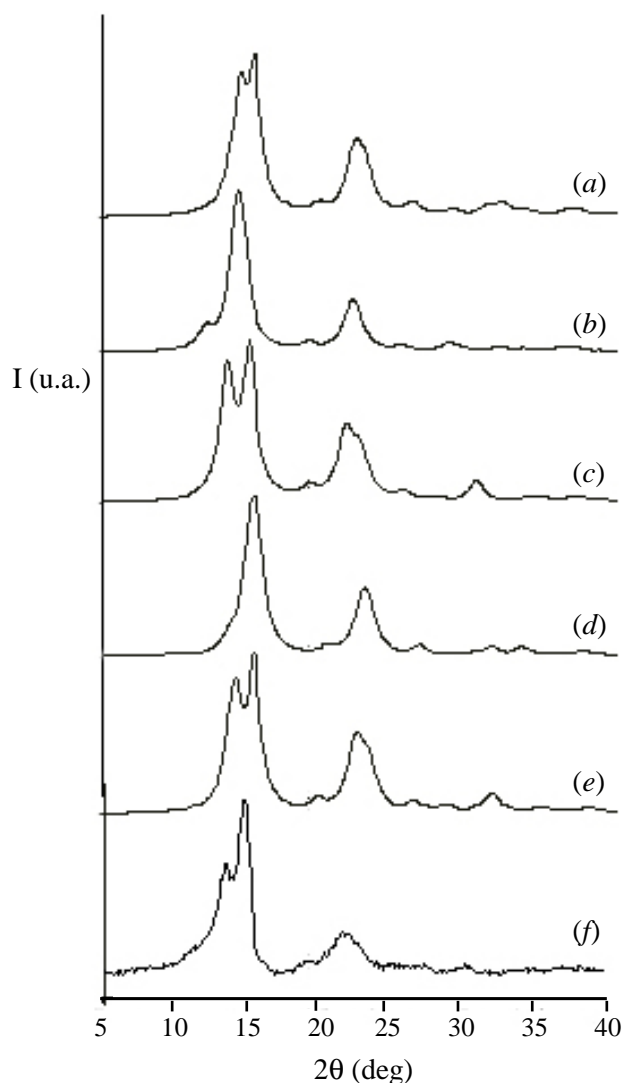


Figura 3.32. Profili di diffrazione dei raggi X calcolati corrispondenti alle strutture cristalline ottimizzate del sPMBD34 ottenute con diverse funzioni di potenziale, *a*) Universal 1.02; *b*) UFF_Valbond; *c*) Dreiding; *d*) MM2_85; *e*) Compass, e profilo di diffrazione dei raggi X sperimentale dopo la sottrazione della diffrazione dovuta alla fase amorfa *f*).

Il migliore accordo è stato trovato per un profilo corrispondente ad una struttura con cella elementare ortorombica $a = 6.6 \text{ \AA}$, $b = 13.2 \text{ \AA}$, $c = 5.27 \text{ \AA}$. La densità calcolata è 0.98 g/cm^3 . Tale valore è in buon accordo col valore sperimentale di densità (0.96 g/cm^3) determinato su un campione avente il 50% di cristallinità.

La figura 3.33 mostra il profilo di polveri calcolato per il modello raffinato confrontato con quello sperimentale. La figura 3.34 mostra il profilo equatoriale calcolato per la fibra per il modello raffinato in confronto con quello sperimentale. Per entrambi i profili l'accordo è buono sia per la posizione che per l'intensità dei riflessi.

La figura 3.35 mostra due proiezioni del contenuto di due celle elementari della struttura cristallina raffinata del sPMBD34 con l'indicazione delle distanze intermolecolari più brevi tra gli atomi di carbonio.

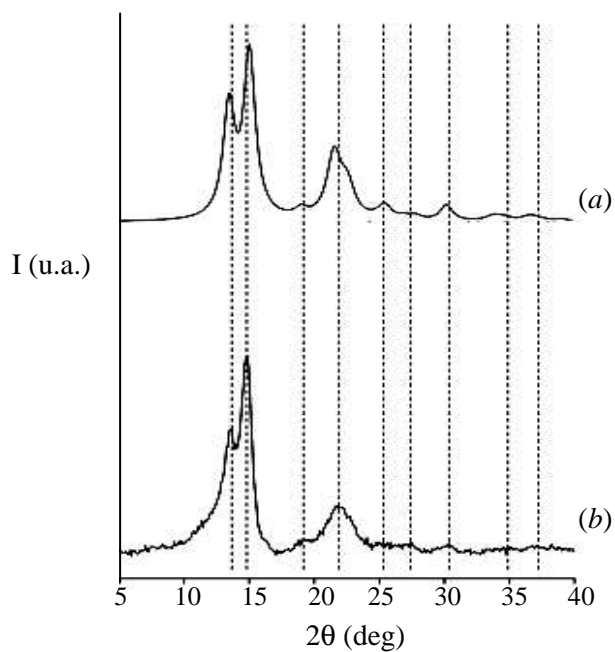


Figura 3.33. Profili di diffrazione dei raggi X del sPMBD34 *a*) calcolato per il modello raffinato della struttura cristallina del sPMBD34 con cella elementare ortorombica $a = 6.6 \text{ \AA}$, $b = 13.2 \text{ \AA}$, $c = 5.27 \text{ \AA}$ e gruppo spaziale $Pbcm$ e *b*) sperimentale.

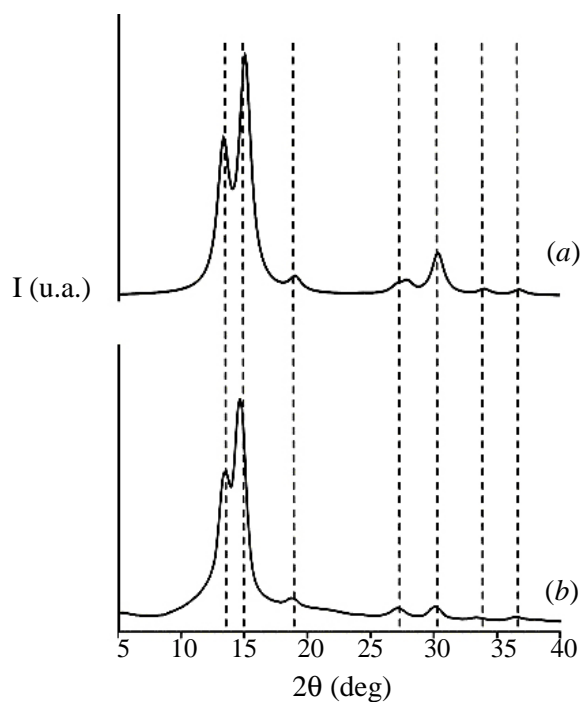


Figure 3.34. Profili di diffrazione dei raggi X di fibra equatoriale del sPMBD34 *a*) calcolato per il modello raffinato della struttura cristallina con cella elementare ortorombica $a = 6.6 \text{ \AA}$, $b = 13.2 \text{ \AA}$, $c = 5.27 \text{ \AA}$ e gruppo spaziale *Pbcm* e *b*) letto nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 3.30.

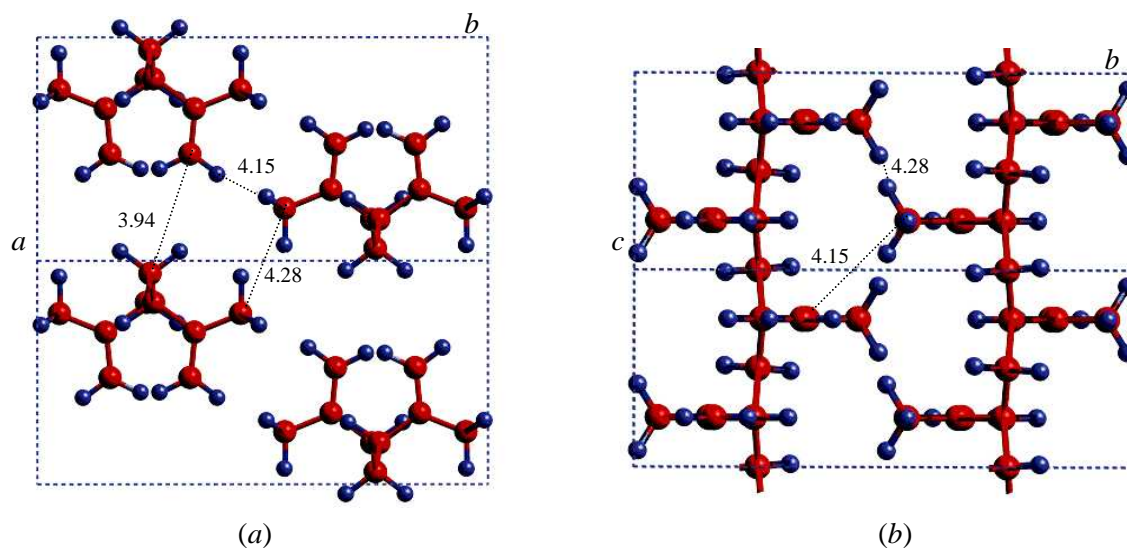


Figura 3.35. Modello di impacchettamento proposto per le catene di sP3MPD34 nella cella elementare ortorombica ($a = 6.6 \text{ \AA}$, $b = 13.2 \text{ \AA}$, $c = 5.27 \text{ \AA}$) e gruppo spaziale *Pbcm* con l'indicazione delle distanze intermolecolari (\AA) più brevi tra gli atomi di carbonio: *a*) in proiezione lungo l'asse *c*; *b*) in proiezione lungo l'asse *a*.

La tabella 3.16 mostra le coordinate frazionarie degli atomi di carbonio dell'unità asimmetrica.

Tabella 3.16. Valori delle coordinate frazionarie degli atomi di carbonio dell'unità asimmetrica nella struttura cristallina del sPMBD34.

	x	y	z
C (CH ₂)	0.057	0.250	0.000
C (CH)	0.186	0.242	0.250
C(C(CH ₃)=CH ₂)	0.319	0.152	0.250
C (=CH ₂)	0.522	0.161	0.250
C (CH ₃)	0.255	0.049	0.250

La tabella 3.17 mostra il confronto tra i valori osservati e calcolati degli angoli di diffrazione 2θ e delle intensità dei riflessi nello spettro di fibra, insieme con gli indici dei riflessi osservati. Le intensità osservate I_o sono state valutate integrando i picchi cristallini nei profili di diffrazione dei raggi X dello spettro di fibra di figura 3.30, letti lungo differenti linee di strato, dopo la sottrazione del contributo dovuto alla fase amorfa. K_1 è il fattore di scala riferito alla linea di strato l .

Solo i riflessi (hkl) con 2θ minore di 50° sono stati considerati. I riflessi osservati con I_c minore di 100 non sono stati riportati. L'assenza sistematica dei riflessi ($0kl$) con $k = 2n+1$ e ($h0l$) con $l = 2n+1$ è in accordo con il gruppo spaziale proposto $Pbcm$.

Tabella 3.17. Confronto tra i valori osservati (oss) (nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 3.30), e calcolati (calc) (per il modello raffinato della struttura cristallina del sPMBD34 con cella elementare ortorombica $a = 6.6 \text{ \AA}$, $b = 13.2 \text{ \AA}$, $c = 5.27 \text{ \AA}$ e gruppo spaziale $Pbcm$), degli angoli di diffrazione (2θ) e delle intensità (I). Gli indici dei riflessi hkl sono indicati. K_0 , K_1 , K_2 sono i fattori di scala usati per i riflessi equatoriali e di primo e secondo strato rispettivamente.

n	hkl	$2\theta_{\text{oss}}$ (deg)	$2\theta_{\text{calc}}$ (deg)	$I_{\text{oss}} \cdot K_l$	I_{calc}
				$K_0 = 3.53$	
1	020 100	13.50	13.42 13.42	10736	8007
2	110	14.76	15.00	16616	16590
3	120	18.89	19.01	565	1258
4	040 200 210	27.19	27.02 27.02 27.87	1148	1032
5	140 220	30.20	30.28 30.28	1377	2765
6	230	33.39	33.96	177	706
7	150	36.50	36.66	353	394
8	240	38.10	38.58	177	17
9	160 320 250	43.45	43.35 43.35 43.92	335	715
				$K_1 = 8.80$	
10	021 111	21.88	21.58 22.62	12064	11647
11	121	25.20	25.49	1497	1914
	141 241 311		34.84 42.36 45.18		244 121 104
				$K_2 = 9.31$	
12	022 102 112	36.90	36.72 36.72 37.37	2793	3122
13	122	39.40	39.29	605	404
14	042 202	43.88	43.97 43.97	465	338

3.3.2.4 Discussione

Il ruolo della meccanica molecolare è stato molto importante in questo lavoro perché esso ha previsto un modello strutturale che ha mostrato un accordo molto buono con i dati sperimentali. La previsione della struttura è stata possibile anche grazie alle opportune assunzioni di simmetria basate su analogie con un polimero avente una simile costituzione e configurazione. La disponibilità dei vari modelli calcolati ottenuti con l'uso di diverse funzioni di potenziale è stata anche utile. Le conformazioni di catena calcolate con le varie funzioni di potenziale sono simili. Comunque, le conformazioni di catena nel cristallo sono leggermente differenti rispetto alle conformazioni della catena isolata. Questo è dovuto ad interazioni che sorgono dall'impacchettamento delle catene, che risultano in valori leggermente più alti dell'asse c per tutte le funzioni di potenziale. Al contrario differenti funzioni di potenziale hanno dato valori di a e, specialmente, dell'asse b sostanzialmente più differenti. Un valore particolarmente elevato dell'asse b è predetto dal campo di forza Dreiding che, in ogni caso da il modello il cui profilo calcolato è in un migliore accordo con quello sperimentale. Infatti, la presenza nel gruppo laterale di un gruppo metile invece di un atomo di idrogeno non influenza le distanze tra le catene nei filari, ma richiede distanze tra i filari più grandi e, come conseguenza, un valore dell'asse b più grande. In ogni caso, notiamo che i valori dell'asse b calcolati dalle funzioni di potenziale, anche da Dreiding, sono più bassi del valore sperimentale. In verità, i valori degli assi a e b calcolati con l'uso delle funzioni di potenziale sono generalmente più bassi di quelli sperimentali, più vicini a quelli assunti dai polimeri a 0 K.^{40,59-61,47} È da notare inoltre, che le distanze più brevi tra gli atomi di carbonio delle catene di filari adiacenti nella struttura proposta, 4.15Å e 4.28Å (vedi figura 3.33), sono più grandi di quelle generalmente trovate. Questi risultati potrebbero essere spiegati dalla presenza di difetti isotattici nella fase cristallina. I difetti isotattici possono essere tollerati nel cristallo perché le catene, aventi gruppi laterali quasi planari, possono ancora assumere conformazioni altamente estese. L'inclusione nel cristallo di catene contenenti difetti isotattici causa contatti repulsivi tra i gruppi laterali di catene adiacenti che possono essere rimossi solo con un alto valore dell'asse b . Infatti, le distanze più brevi tra gli atomi di carbonio di catene di filari adiacenti divengono 3.21 Å e 3.37 Å quando una triade isotattica è introdotta nella struttura ideale lasciando la conformazione di catena invariata, ma aumentano fino a valori accettabili

per piccoli riarrangiamenti conformazionali locali. Queste distanze risulterebbero troppo brevi e non aggiustabili se il valore dell'asse b fosse più basso.

La presenza di disordine nel cristallo è confermata dal confronto delle intensità osservate e calcolate. Infatti, il migliore accordo tra profili sperimentali e calcolati è stato ottenuto con un valore relativamente alto del fattore termico ($B = 16 \text{ \AA}^2$) per i profili di polveri e gli spettri di fibra.

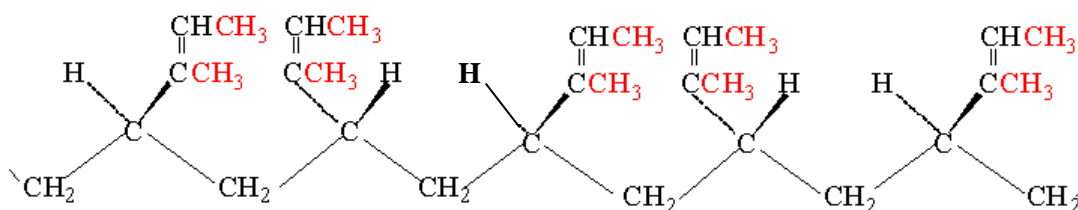
Comunque, i valori dei fattori di scala trovati per confrontare le intensità sperimentali e calcolate dei riflessi dello spettro di fibra (vedi tabella 3.17) aumentano fortemente dall'equatore alle linee di strato. Questo indica che il disordine è prevalentemente lungo l'asse c , in accordo con il tipo dei difetti postulati.

3.3.3 Polimorfismo?

Tentativi analoghi a quelli fatti per il sPBD12 (cristallizzazioni dal fuso, da soluzioni di diversi solventi, trattamenti di ricottura e stiro) sono stati fatti per trovare condizioni di ottenimento di altre forme polimorfe del sPMBD34, caratterizzate magari da una conformazione elicoidale delle catene (così come suggerito dall'analisi conformazionale) laddove esse esistano. Neanche in questo caso abbiamo ottenuto forme polimorfe diverse da quella studiata, così come testimoniato dai profili e dalle immagini di diffrazione dei raggi X dei campioni diversamente trattati.

3.4 Il 1,2-poli 3-metil(E-1,3-pentadiene) sindiotattico (sEP3MPD12)

Il 1,2-poli 3-metil(E-1,3-pentadiene) sindiotattico (sEP3MPD12) è stato di recente sintetizzato dal gruppo di ricerca del Prof. Porri del Politecnico di Milano usando sistemi catalitici a base di ferro e alchilalluminio [(bipi)₂FeEt₂-MAO; (bipi = 2,2'-bipiridina)] per polimerizzazione di addizione 1,2 del 3-metil (E-1,3-pentadiene).⁸ Nello schema 6 è riportata una porzione di catena del sEP3MPD12 comprendente cinque unità monomeriche. Questo polimero differisce dal polibutadiene 1,2 sindiotattico per la sostituzione di due atomi di idrogeno con due gruppi metili (in rosso). Il doppio legame nel gruppo laterale è in configurazione *cis*.



schema 6

3.4.1 Caratterizzazione del campione polimerico

Il sEP3MPD12 è stato inizialmente caratterizzato tramite diffrazione dei raggi X e analisi DSC. In figura 3.36 è riportato il profilo di diffrazione dei raggi X del campione di sEP3MPD12 così come ottenuto da sintesi insieme al profilo di diffrazione della parte amorfa. Il profilo del campione amorfo è stato ottenuto raccogliendo il profilo di diffrazione dei raggi X di un campione fuso e poi estrapolato a temperatura ambiente. Infatti questo polimero, analogamente alle altre poliolefine studiate, mostra una elevata velocità di cristallizzazione che non ha permesso di ottenere un campione amorfo per fusione e raffreddamento veloce in azoto liquido. In figura 3.37 sono riportati i profili di diffrazione dei raggi X di un campione di sEP3MPD12 al variare della temperatura. Il campione risulta completamente amorfo già nel profilo di diffrazione raccolto a 240°C. In figura 3.38 sono riportati i valori di 2θ ai quali si registrano i massimi di intensità nei profili di diffrazione del campione amorfo alle varie temperature. Il profilo dell'amorfo è stato corretto spostando il valore di 2θ a cui si registra il massimo di intensità di diffrazione alle alte temperature, al valore estrapolato a temperatura ambiente.

Il profilo di diffrazione dei raggi X del sEP3MPD12 risulta, nel complesso, simile a quello del sPBD12 e soprattutto a quello del sPMBD34. Da un'analisi più accurata si nota che le intensità relative dei riflessi risultano, grosso modo, simili nei profili di diffrazione dei raggi X del sPMBD34 e del sEP3MPD12, anche se per quest'ultimo i riflessi sono spostati a valori di 2θ più bassi. Questo già indica che i polimeri potrebbero avere una struttura simile e lo spostamento dei riflessi a 2θ più bassi indicherebbe una dimensione maggiore degli assi della cella elementare il che è compatibile con la presenza di un maggior numero di gruppi metili per il sEP3MPD12. In figura 3.39 è riportato il termogramma DSC del campione di sEP3MPD12 tal quale ottenuto riscaldando il campione fino a 240°C (a), raffreddando il campione fuso (b) e riscaldando il campione così cristallizzato dal fuso di nuovo ad una temperatura di 240°C (c). Dall'analisi DSC risulta che tale campione presenta alte temperature di fusione e di cristallizzazione. Inoltre esse risultano molto maggiori dei polimeri sPBD12 e sPMBD34.

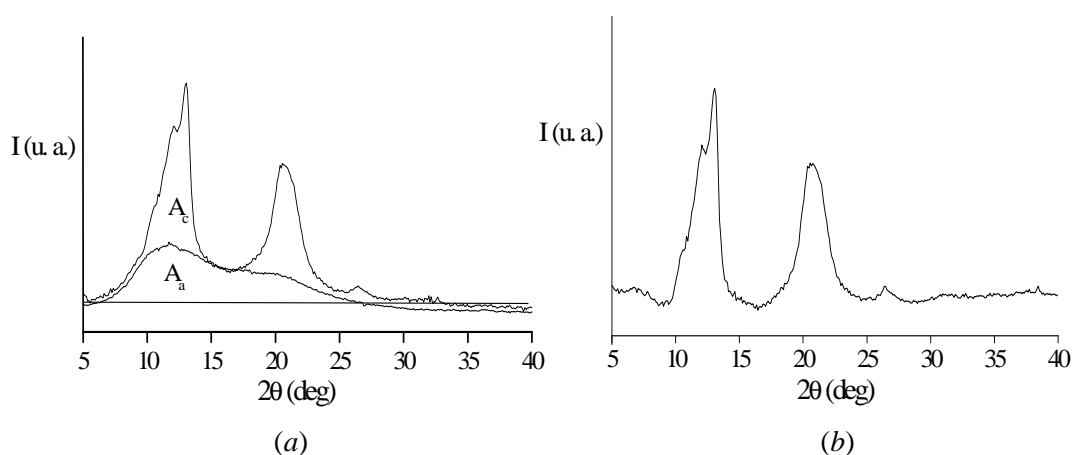


Figura 3.36. Profili di diffrazione dei raggi X del campione di sEP3MPD12 *a*) tal quale (in nero) e della fase amorfa (A_a), *b*) ottenuto dopo la sottrazione del contributo dovuto alla fase amorfa dal profilo del campione semicristallino.

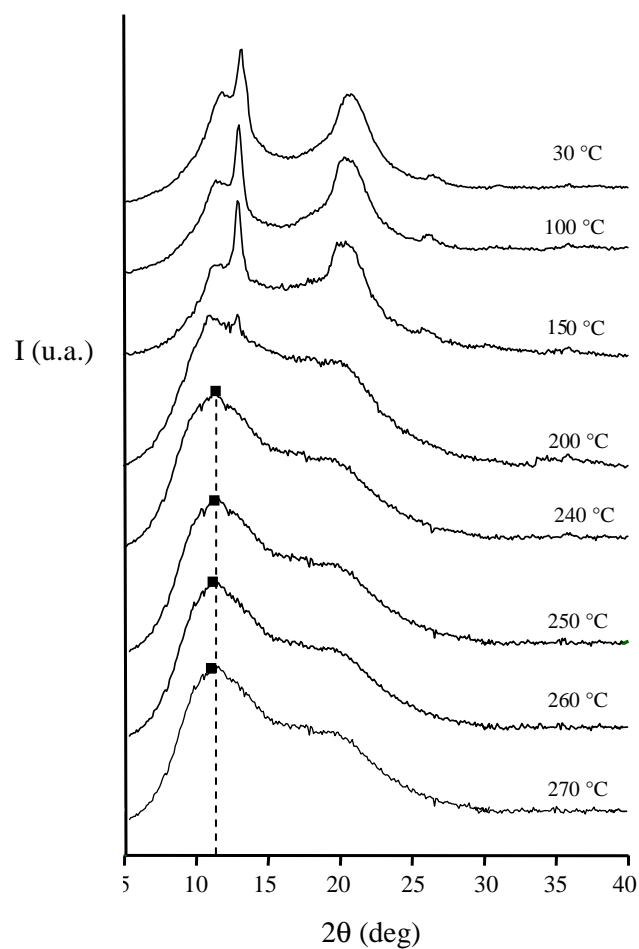


Figura 3.37. Profili di diffrazione dei raggi X del campione di sEP3MPD12 alle diverse temperature indicate.

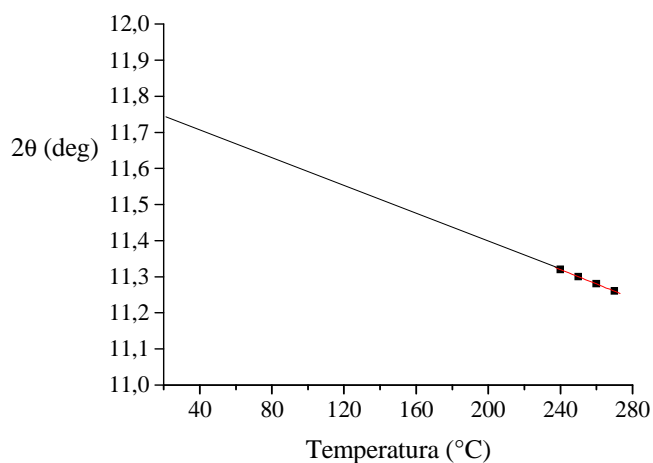


Figura 3.38. Valori di 2θ ai quali si registrano i massimi di intensità nei profili di diffrazione del campione amorfo (figura 3.37) in funzione della temperatura, ed estrapolazione a temperatura ambiente.

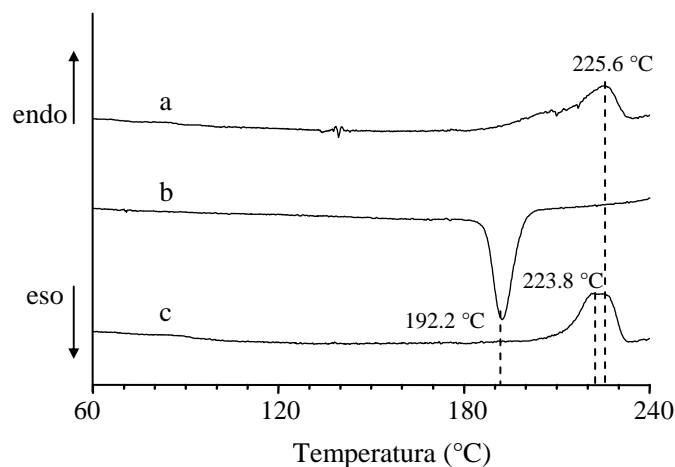


Figura 3.39. Termogramma DSC registrato in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto del campione sEP3MPD12 tal quale a) curva di riscaldamento del campione tal quale; b) curva di raffreddamento del campione fuso; c) curva di riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso.

3.4.2 Struttura cristallina del sEP3MPD12

La struttura cristallina del sEP3MPD12 è stata studiata tramite l'uso congiunto della diffrazione dei raggi X e della meccanica molecolare per il calcolo dell'energia conformazionale e di impacchettamento.

Lo studio della struttura del sEP3MPD12 è stato intrapreso considerando le analogie costituzionali e configurazionali tra questo polimero e il sPBD12 e il sPMBD34, le cui strutture sono note.^{24,10} Come per il sPBD12 e il sPMBD34, anche per il sEP3MPD12 da calcoli di energia conformazionale sulla catena nello stato cristallino risultano due minimi energetici corrispondenti rispettivamente ad una conformazione *trans* planare a minore energia ed una elicoidale ad energia lievemente maggiore. È stata quindi assunta la simmetria *tcm* della catena, ed ipotizzando che il sPBD12, il sPMBD34 e il sEP3MPD12 presentino la stessa simmetria non solo per quanto riguarda la conformazione di catena ma anche per il tipo di impacchettamento, è stato assunto il gruppo spaziale *Pcam*, lo stesso delle strutture *trans* planari del sPBD12 e del sPMBD34, in cui gli elementi di simmetria della catena (piani *glide* e *mirror*) sono anche cristallografici e le catene sono disposte in filari lungo la direzione dell'asse *b*. In

verità, il gruppo spaziale proposto per il sPMBD34 è *Pbcm* che corrisponde al *Pcam* se si effettua uno scambio tra gli assi *a* e *b* della cella elementare.

3.4.2.1 Diffrazione dei raggi X di fibre orientate

Il campione di sEP3MPD12 tal quale è stato fuso sotto pressa a 230°C per 5 minuti, raffreddato per “quench” in N₂ (l) per circa 10 minuti, stirato alla temperatura di 100°C circa fino ad ottenere un $\Delta l = 400\%$ e ricotto a 100°C per 40 minuti.

Il profilo di diffrazione dei raggi X del campione presso-fuso e raffreddato per “quench” in N₂ (l) è mostrato in figura 3.40. Esso non differisce in modo sostanziale da quello del campione tal quale di figura 3.36 in termini di intensità relative dei riflessi e di cristallinità. Il sEP3MPD12 presenta una elevata velocità di cristallizzazione tale da favorire la cristallizzazione, e impedire la formazione del polimero amorfo, anche in condizioni di raffreddamento molto veloci.

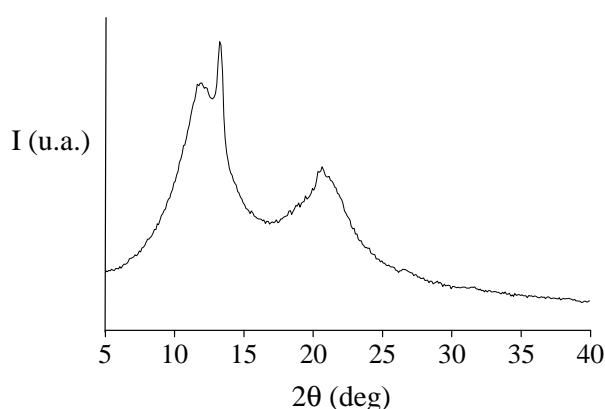


Figura 3.40. Profilo di diffrazione dei raggi X di un campione di sEP3MPD12 presso-fuso a 230°C per 5 minuti e raffreddato per “quench” in N₂ (l) per circa 10 minuti.

La figura 3.41 mostra lo spettro di fibra ottenuto con la camera cilindrica del campione di sEP3MPD12 stirato. Il campione stirato e ricotto appare ben orientato e il suo spettro esibisce diversi riflessi equatoriali ma un numero basso di riflessi di strato. L’analisi dello spettro di fibra ha permesso la determinazione del valore dell’asse *c* della cella elementare ($c = 5.09 \pm 0.10$ Å) tipico di una conformazione *trans* planare delle catene.

Tutti i riflessi osservati nello spettro di figura 3.41 sono riportati nella tabella 3.18.



Figura 3.41. Immagine di diffrazione dei raggi X di un campione di sEP3MPD12 pressofuso a 230°C per 5 minuti, raffreddato per “quench” in N₂ (l) per circa 10 minuti, stirato alla temperatura di 100°C circa fino ad ottenere un $\Delta l = 400\%$ e ricotto a 100°C per 40 minuti.

Tabella 3.18. Coordinate x e y dei riflessi sulla lastra fotografica, angoli di diffrazione 2θ , distanze di Bragg d , coordinate cilindriche reciproche ξ e ζ ed intensità I dei riflessi osservati nell’immagine di diffrazione dei raggi X di figura 3.41.

spettro di fibra di figura 3.41							
ℓ	2x (mm)	2y (mm)	2θ (deg)	d (Å)	ξ (1/Å)	ζ (1/Å)	I
0	13.72	0	6.86	12.88	0.076	0	vw
0	23.00	0	11.50	7.69	0.129	0	s
0	26.00	0	13.00	6.81	0.146	0	vs
0	40.60	0	20.30	4.37	0.228	0	w
1	23.35	36.45	20.96	4.24	0.308	0.197	s-vs
1	40.35	35.25	26.40	3.38	0.350	0.191	vvw
0	53.20	0	26.60	3.35	0.298	0	vw
0	62.00	0	31.00	2.88	0.346	0	vvw
0	65.26	0	32.63	2.74	0.364	0	vvw
2	39.66	85.27	41.00	2.20	0.597	0.387	vvw
0	82.14	0	41.07	2.20	0.455	0	vvw

s = forte, vs = molto forte, m = medio, w = debole, vw = molto debole, vvw = molto molto debole.

Dai dati di tabella 3.18 è stato possibile proporre varie ipotesi di celle elementari. La cella che sembra indicizzare meglio tutti i riflessi osservati è una cella elementare ortorombica: $a = 15.82 \text{ \AA}$, $b = 7.50 \text{ \AA}$, $c = 5.09 \text{ \AA}$.

Le posizioni e le intensità dei riflessi osservati nello spettro di figura 3.41, e i riflessi letti nei profili di diffrazione dei raggi X di figure 3.36 e 3.40 sono riportati nella tabella 3.19. Dal confronto si deduce che si tratta della stessa forma cristallina.

Tabella 3.19. Angoli di diffrazione (2θ), distanze di Bragg (d), ed intensità dei riflessi (I) osservati nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 3.41 e nei profili di diffrazione di figure 3.36a e 3.40. Soli i riflessi nell'intervallo di 2θ da 5° a 40° sono stati considerati.

spettro di fibra di figura 3.41				Profilo di figura 3.36a			Profilo di figura 3.40		
ℓ	$2\theta(\text{deg})$	$d(\text{\AA})$	I	$2\theta(\text{deg})$	$d(\text{\AA})$	I	$2\theta(\text{deg})$	$d(\text{\AA})$	I
0	6.86	12.88	vw	6.87	12.88	vvw	6.85	12.90	vvw
0	11.50	7.69	s	12.07	7.33	vs	11.94	7.41	vs
0	13.00	6.81	vs	13.02	6.80	vs	13.25	6.68	vs
0	20.30	4.37	w	20.57 4.32 vs			20.75 4.28 vs		
1	20.96	4.24	s-vs						
1	26.40	3.38	vvw	26.45	3.37	w-vw	26.59	3.35	vw- vvw
0	26.60	3.35	vw						
0	31.00	2.88	vvw	31.01	2.88	vvw	31.37	2.85	vvw
0	32.63	2.74	vvw						

3.4.2.2 Analisi conformazionale

Analogamente a quanto già visto per il sPBD12 e il sPMBD34, l'analisi conformazionale effettuata sul sEP3MPD12 ha mostrato che per la catena isolata si hanno un minimo assoluto dell'energia in corrispondenza di una conformazione di catena altamente estesa molto vicina alla simmetria tcm , e due minimi relativi, molto vicini alla simmetria $s(2/1)_2$, di energia leggermente più alta. Quindi in accordo ai dati sperimentali ottenuti dallo spettro di fibra e ai calcoli dell'energia conformazionale abbiamo studiato la struttura cristallina del sEP3MPD12 caratterizzata da catene in conformazione *trans* planare considerando le analogie costituzionali e configurazionali tra questo polimero e il sPMBD34 e il sPBD12. È stata quindi assunta la simmetria tcm della catena.

Abbiamo effettuato minimizzazioni dell'energia della catena isolata sotto il vincolo della simmetria *tcm* usando vari campi di forza (Universal 1.02,⁵ Dreiding,⁶ MM2_85,⁴² Compass⁴³) con lo scopo di trovare i migliori parametri conformazionali. La simmetria *tcm* implica che un angolo di torsione e due angoli di valenza della catena principale sono variabili indipendenti. La figura 3.42 mostra una porzione di catena di polimero che comprende due unità monomeriche con l'indicazione delle sequenze dei legami e degli angoli di torsione della catena principale per la simmetria *tcm*. La tabella 3.20 mostra i valori dei parametri della catena principale e dell'asse *c* ottenuti nel punto di minima energia per ogni campo di forza. Il valore dell'asse *c* calcolato col campo di forza Universal 1.02 si accorda molto bene con il valore sperimentale, mentre i valori calcolati dagli altri campi di forza risultano leggermente più alti. I valori di θ sono quasi pari a 180° per il campo di forza MM2_85 e più bassi di circa $6-10^\circ$ rispetto alla conformazione *trans* per i restanti campi di forza. Tutti i campi di forza danno valori di τ_{CH} leggermente più bassi rispetto a quelli di τ_{CH_2} .

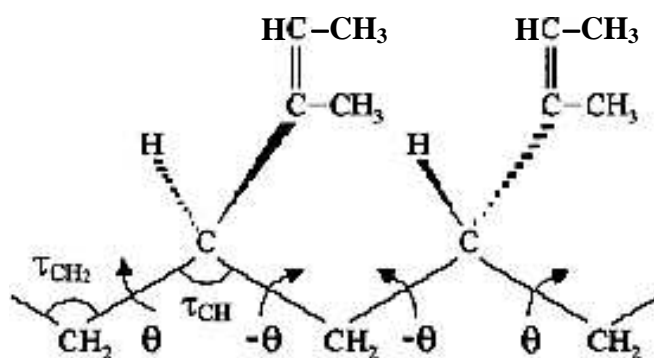


Figura 3.42. Porzione di catena di sEP3MPD12 contenente due unità monomeriche con l'indicazione delle sequenze degli angoli di valenza e di torsione della catena principale per la simmetria *tcm*.

Tabella 3.20. Valori degli angoli di valenza e di torsione della catena principale e dell'asse c ottenuti dalle minimizzazioni dell'energia interna della catena isolata del sEP3MPD12 avente simmetria tcm per diversi campi di forza.

Campo di forza	τ_{CH} (deg)	τ_{CH_2} (deg)	θ (deg)	c (Å)
Universal 1.02	111.0	111.4	-173.0	5.10
Dreiding	113.4	114.2	-170.0	5.26
MM2_85	111.9	111.9	-179.4	5.14
Compass	112.8	113.1	-174.0	5.14

3.4.2.3 Analisi di impacchettamento

Minimizzazioni dell'energia interna del cristallo di sEP3MPD12 nel gruppo spaziale $Pcam$, sono state effettuate usando i diversi campi di forza (Universal 1.02,⁵ Dreiding,⁶ MM2_85,⁴² Compass⁴³) in funzione dei parametri conformazionali e degli assi a , b e c della cella elementare. Minimizzazioni sono anche state eseguite in funzione dei parametri conformazionali e degli assi a e b della cella elementare con il valore dell'asse c fisso e pari a quello ricavato sperimentalmente dallo spettro di fibra. La struttura di partenza di ogni minimizzazione è stata ottenuta utilizzando i valori dei parametri conformazionali ritrovati nelle minimizzazioni dell'energia per la catena isolata sotto il vincolo della simmetria tcm e i valori degli assi a e b e c della cella elementare compatibili con le posizioni dei riflessi osservati sperimentalmente nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 3.41.

I valori ottimizzati degli angoli di valenza e di torsione della catena principale e dei parametri a e b della cella elementare, con l'asse c fisso al valore sperimentale di 5.09Å, per i vari campi di forza sono mostrati in tabella 3.21. I valori di τ_{CH} e τ_{CH_2} ottenuti per i vari campi di forza sono più bassi rispetto a quelli ottenuti per la catena isolata, mentre i valori di θ si aggirano mediamente intorno al valore di 175°. Dal confronto tra i valori ottimizzati degli assi della cella elementare del sEP3MPD12 ottenuti con le diverse funzioni di potenziale e quelli sperimentalmente trovati per il sPBD12, osserviamo che i valori di a e b sono sostanzialmente più alti per il sEP3MPD12.

Tabella 3.21. Valori degli angoli di valenza e di torsione della catena principale e dei parametri della cella elementare ottenuti dalle minimizzazioni dell'energia interna dei modelli delle strutture cristalline del sEP3MPD12 nel gruppo spaziale *Pcam* per diversi campi di forza.

Campo di forza	τ_{CH} (deg)	τ_{CH_2} (deg)	θ (deg)	a (Å)	b (Å)
Universal 1.02	111.1	111.3	-175.7	13.88	7.90
Dreiding	110.1	111.4	-167.4	15.32	7.35
MM2_85	110.0	110.1	-176.5	12.41	7.78
Compass	112.1	112.4	-174.7	14.41	7.22

La figura 3.43 mostra i profili di diffrazione dei raggi X calcolati corrispondenti al minimo di energia dei modelli delle strutture cristalline ottenuti con le varie funzioni di potenziale, in confronto con il profilo della fase cristallina, ottenuto come differenza tra il profili del campione semicristallino e del campione amorfo. In tutti i profili calcolati vi è un riflesso debole di intensità a $2\theta \sim 17^\circ$ non presente nel profilo sperimentale. In alcuni dei profili, inoltre si notano deboli riflessi a valori di $2\theta > 27^\circ$ non ben evidenti nel profilo sperimentale. In ogni caso il profilo (b) sembra essere il più promettente sia per le posizioni che per le intensità dei riflessi. Quindi il modello corrispondente al profilo (b) di figura 3.43 è stato usato come punto di partenza per il raffinamento della struttura cristallina del sEP3MPD12.

Sottolineiamo che le minimizzazioni condotte variando anche l'asse *c* della cella elementare non hanno portato a risultati migliori.

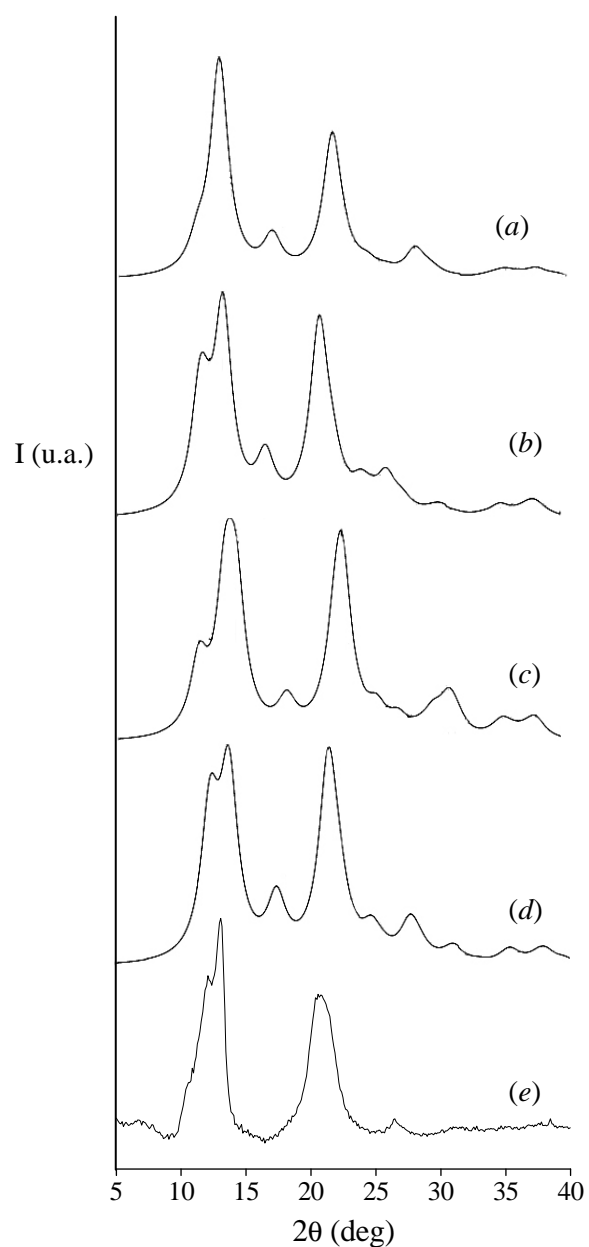


Figura 3.43. Profili di diffrazione dei raggi X calcolati corrispondenti alle strutture cristalline ottimizzate del sEP3MPD12 ottenute con diverse funzioni di potenziale: (a) Universal 1.02; (b) Dreiding; (c) MM2_85; (d) Compass; e *e*) profilo di diffrazione dei raggi X del sEP3MPD12 sperimentale dopo la sottrazione del profilo dovuto alla diffrazione della fase amorfa.

La struttura è stata raffinata variando leggermente, per tentativi, i valori degli assi a e b della cella elementare e calcolando, ogni volta, mediante minimizzazione dell'energia, la corrispondente migliore struttura. Il confronto è stato effettuato confrontando il profilo di polveri di diffrazione dei raggi X osservato e i profili di polvere calcolati e l'immagine dei diffrazione dei raggi X osservata con quelle calcolate. Questi profili e immagini di diffrazione dei raggi X sono stati calcolati usando valori di a e b di tentativo e ottimizzando i corrispondenti modelli della struttura cristallina sotto il vincolo del gruppo spaziale $Pcam$, fino al migliore accordo con il dato sperimentale.

Il migliore accordo è stato trovato per due profili corrispondenti a strutture con cella elementare $a = 15.80 \text{ \AA}$, $b = 7.52 \text{ \AA}$, $c = 5.09 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (figura 3.44a, b). La densità calcolata per tali modelli $d_c = 0.903 \text{ g/cm}^3$ è in ottimo accordo con quella determinata sperimentalmente $d_s = 0.892 \text{ g/cm}^3$ su un campione con il 55% di cristallinità.

È da notare che, i valori degli assi a e b della cella elementare del sEP3MPD12 risultano maggiori di quelli della cella del sPMBD34 di qualche \AA , mentre il valore dell'asse a risulta significativamente maggiore di quello della cella del sPBD12. Ciò è dovuto alla presenza dei due metili invece dei due atomi di idrogeno nel gruppo laterale che determina sostanzialmente distanze più grandi tra i filari senza produrre grossi cambiamenti nella distanza tra le catene nei filari.

La tabella 3.22 mostra i valori degli angoli di valenza e di torsione della catena principale e le coordinate frazionarie degli atomi di carbonio dell'unità asimmetrica per il modello della struttura cristallina di figura 3.44a. Il modello di figura 3.44b differisce da quello di figura 3.44a unicamente, per uno spostamento delle catene in direzioni parallele all'asse b . Le due catene appartenenti alla cella sono spostate nel modello di figura 3.44b di 0.83 \AA in direzioni opposte parallele all'asse b rispetto al modello di figura 3.44a.

In figura 3.45 è riportato il confronto tra i profili di diffrazione dei raggi X calcolati per i modelli di figura 3.44a e b e quello sperimentale dopo la sottrazione del contributo dovuto alla diffrazione della parte amorfa. Analogamente in figura 3.46 è riportato il confronto tra gli spettri di diffrazione dei raggi X calcolati per i modelli di figura 3.44a e b e quello sperimentale.

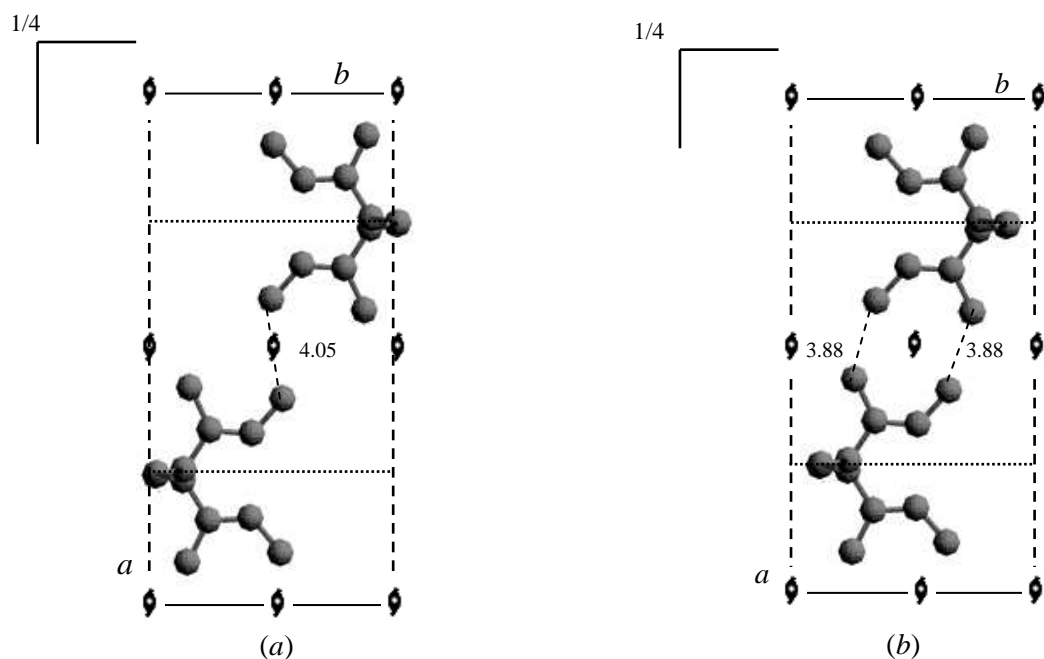


Figura 3.44. Modelli di impacchettamento proposti per la struttura cristallina del sEP3MPD12 nella cella elementare ortorombica ($a = 15.80 \text{ \AA}$, $b = 7.52 \text{ \AA}$, $c = 5.09 \text{ \AA}$) e gruppo spaziale $Pcam$ in proiezione lungo l'asse c , con l'indicazione delle distanze intermolecolari più brevi (\AA). I modelli di figura 3.44a e 3.44b differiscono solo per uno spostamento di 0.83 \AA delle catene in una direzione parallela all'asse b .

Tabella 3.22. Valori degli angoli di valenza e di torsione della catena principale e delle coordinate frazionarie degli atomi di carbonio dell'unità asimmetrica nel modello di impacchettamento di figura 3.44a della struttura cristallina del sEP3MPD12.

$$\tau_{\text{CH}} = 110.2^\circ, \tau_{\text{CH}_2} = 11.3^\circ, \theta = -168.3^\circ$$

	x	y	z
C (CH ₂)	0.25	1.00	0.00
C (CH)	0.33	0.59	0.25
C (C(CH ₃)=CH(CH ₃))	0.26	0.88	0.25
C (=CH(CH ₃))	0.34	0.77	0.25
C (HCH ₃)	0.40	0.46	0.25
C (CH ₃)	0.42	0.86	0.25

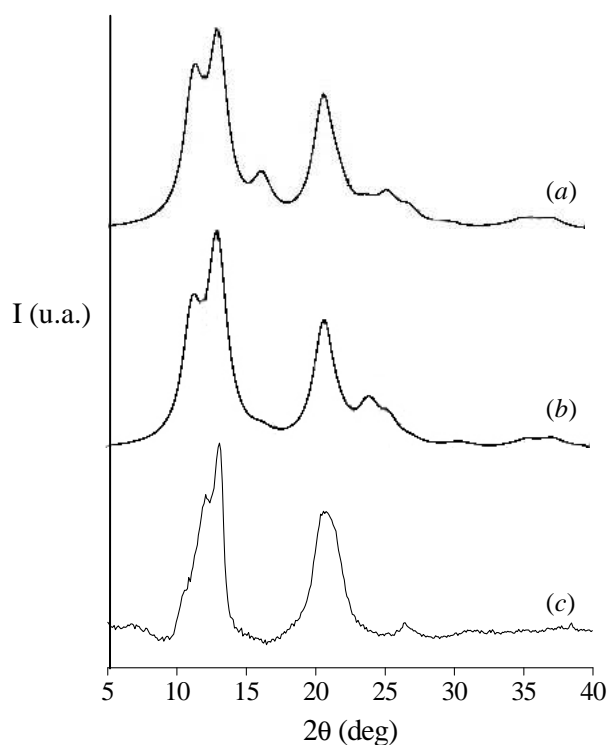


Figura 3.45. Profili di diffrazione dei raggi X del sEP3MPD12 *a)* calcolato per il modello della struttura cristallina di figura 3.44*a* e *b)* calcolato per il modello della struttura cristallina di figura 3.44*b*, *c)* sperimentale ottenuto dopo al sottrazione del contributo dovuto alla diffrazione della parte amorfa dal profilo del campione semicristallino.

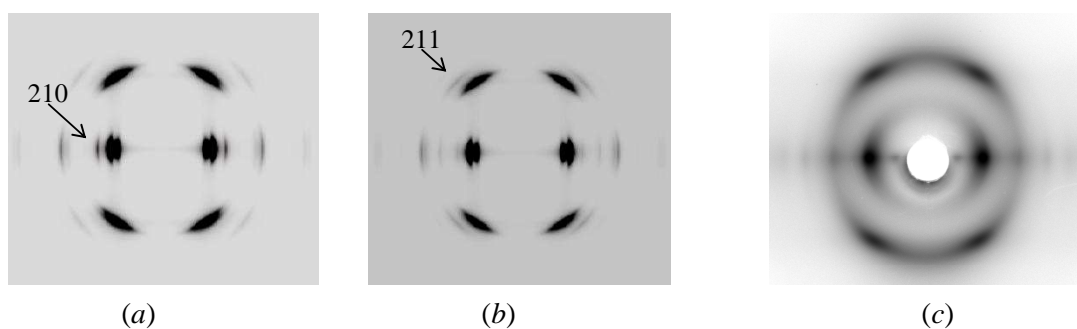


Figura 3.46. Immagini di diffrazione dei raggi X del sEP3MPD12 *a)* calcolato per il modello della struttura cristallina di figura 3.44*a*, *b)* calcolato per il modello della struttura cristallina di figura 3.44*b*, *c)* sperimentale

La tabella 3.23 mostra il confronto tra i valori osservati e calcolati degli angoli di diffrazione 2θ e delle intensità dei riflessi nei profili di diffrazione dei raggi X di polveri, insieme con gli indici dei riflessi osservati. Le intensità I_{oss} sono quelle

osservate nel profilo di diffrazione dei raggi X di figura 3.36b. La tabella 3.24 mostra il confronto tra i valori osservati e calcolati degli angoli di diffrazione 2θ e delle intensità dei riflessi negli spettri di fibra, insieme con gli indici dei riflessi osservati. Le intensità I_{oss} sono quelle osservate nello spettro di diffrazione dei raggi X di figura 3.41.

Tabella 3.23. Confronto tra le intensità sperimentali osservate I_{oss} nel profilo di diffrazione dei raggi X di figura 3.36b e le intensità calcolate I_{calc} * dei profili di diffrazione delle figure 3.45a e 3.45b corrispondenti rispettivamente ai modelli di impacchettamento di figura 3.44a e 3.44b del sEP3MPD12 con cella elementare ortorombica $a = 15.80 \text{ \AA}$, $b = 7.52 \text{ \AA}$, $c = 5.09 \text{ \AA}$ e gruppo spaziale $Pcam$. È riportato anche il confronto tra gli angoli di Bragg sperimentali ($2\theta_{\text{oss}}$) e calcolati ($2\theta_{\text{calc}}$), e tra le distanze di Bragg sperimentali (d_{oss}) e calcolate (d_{calc}) e gli indici hkl . Soli i riflessi nell'intervallo di 2θ da 5° a 40° sono stati considerati.

hkl	$2\theta_{\text{oss}}$ (deg)	$2\theta_{\text{calc}}$ (deg)	d_{oss} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{oss}	I_{calc} (profilo di figura 3.45a)	I_{calc} (profilo di figura 3.45b)
hk0	6.87		12.88		vw	—	—
200 010	12.07	11.20 11.77	7.33	7.90 7.52	s	63.2 6.2	56.26 6.0
110	13.02	13.04	6.80	6.79	vs	100	100
210		16.28		5.44		18.9	—
310 201 111	20.57	20.59 20.76 21.82	4.32	4.31 4.28 4.07	vs	0 65.9 14.4	4.6 58.6 6.0
211		23.93		3.72		0	14.8
410 220 311	26.45	25.47 26.25 27.09	3.37	3.50 3.39 3.29	w-vw	14.9 1 8.1	11.54 0 2.5
121 510	31.01	30.09 30.69	2.88	2.97 2.91	vvw	2.1 0	1 1

*Nel calcolo delle intensità al picco più intenso è stato attribuito il valore di 100 e gli altri picchi sono stati valutati rispetto a questo. I riflessi con intensità calcolata minore di 10 non sono riportati tranne nei casi in cui essi vengono accorpati con riflessi più intensi cioè maggiori di 10 o nel caso in cui deve essere confrontato con una intensità più alta di 10 dell'altro modello o nel caso in cui il riflesso è osservato sperimentalmente.

Tabella 3.24. Confronto tra le intensità sperimentali I_{oss} osservate nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 3.41 e le intensità calcolate I_{calc} * delle immagini di diffrazione delle figure 3.46a e 3.46b corrispondenti rispettivamente ai modelli di impacchettamento di figura 3.44a e 3.44b del sEP3MPD12 con cella elementare ortorombica $a = 15.80 \text{ \AA}$, $b = 7.52 \text{ \AA}$, $c = 5.09 \text{ \AA}$ e gruppo spaziale $Pcam$. È riportato anche il confronto tra gli angoli di Bragg sperimentali ($2\theta_{oss}$) e calcolati ($2\theta_{calc}$), tra le distanze di Bragg sperimentali (d_{oss}) e calcolate (d_{calc}) e gli indici hkl . Soli i riflessi nell'intervallo di 2θ da 5° a 40° sono stati considerati.

hkl	$2\theta_{oss}$ (deg)	$2\theta_{calc}$ (deg)	d_{oss} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{oss}	I_{calc} (spettro di figura 3.46a)	I_{calc} (spettro di figura 3.46b)
$hk0$	6.86		12.88		vw	—	—
200	11.50	11.20	7.69	7.90	s	54.4	48.4
110	13.00	13.04	6.81	6.79	vs	100	100
210		16.28		5.44		23.4	5.0
310	20.30	20.59	4.37	4.31	w	0	7.1
120		24.34		3.57		7.2	10.2
410	26.60	25.47	3.35	3.50	vw	28.3	22.0
510	31.00	30.69	2.88	2.91	vvw	0	2.2
420	32.63	32.89	2.74	2.72	vvw	1.2	—
201	20.96	20.76	4.24	4.28	s-vs	95.5	85.0
111		21.82		4.07		19.7	8.2
211		23.93		3.72		6.3	19.5
311	26.40	27.09	3.38	3.29	vvw	10.6	3.3
002		35.26		2.54		30.2	26.9
112		37.74		2.38		12.5	4.4

*Nel calcolo delle intensità allo “spot” più intenso è stato attribuito il valore di 100 e gli altri “spots” sono stati valutati rispetto a questo. I riflessi con intensità calcolata minore di 10 non sono riportati tranne nei casi in cui essi vengono accorpati con riflessi più intensi cioè maggiori di 10 o nel caso in cui deve essere confrontato con una intensità più alta di 10 dell'altro modello o nel caso in cui il riflesso è osservato sperimentalmente.

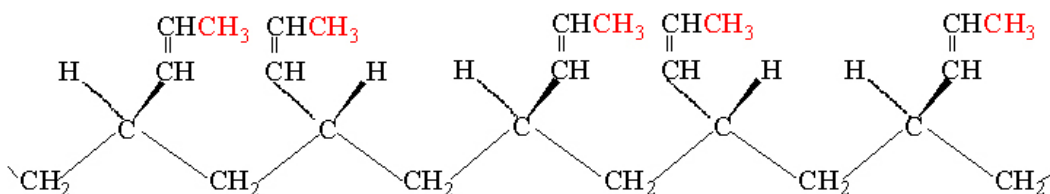
Dai dati di tabella 3.23 e 3.24 e dai profili e dagli spettri di diffrazione dei raggi X di figure 3.45 e 3.46 rispettivamente, si nota che l'accordo tra il profilo in figura 3.45a, l'immagine di diffrazione in figura 3.46a (corrispondenti al modello di figura 3.44a) e quelli sperimentali è abbastanza buono eccetto che per la presenza di un riflesso, indicizzato 210, a $2\theta = 16.27^\circ$, calcolato debole nel profilo (nell'immagine di diffrazione), e non presente nel profilo (nell'immagine di diffrazione) sperimentale. L'intensità di questo riflesso, diminuisce notevolmente nel profilo e nello spettro di diffrazione dei raggi X di figura 3.45b e 3.46b rispettivamente, relativo al modello di figura 3.44b in cui le catene sono spostate in una direzione parallela all'asse b della cella elementare rispetto al modello di figura 3.44a. Questo spostamento delle catene in ogni caso provoca però un aumento dell'intensità del riflesso indicizzato 211 a $2\theta \sim 25^\circ$ che non è osservabile sperimentalmente. L'intensità di entrambi i riflessi non osservati sperimentalmente può diminuire se si considerano fenomeni di disordine. Tale disordine è da ricercarsi sia nella costituzione e nella configurazione di catena del nostro polimero, che nella possibilità delle catene polimeriche di "shiftare" lungo la direzione parallela all'asse b della cella elementare. In questo ultimo caso si può pensare ad un disordine di tipo statistico in cui le catene possono occupare diversi siti all'interno del reticolo cristallino lungo l'asse b con una certa probabilità.

3.4.3 Polimorfismo?

Tentativi analoghi a quelli fatti per il sPBD12 (cristallizzazioni dal fuso, da soluzioni di diversi solventi, trattamenti di ricottura e stiro) sono stati fatti per trovare condizioni di ottenimento di altre forme polimorfe del sEP3MPD12, caratterizzate magari da una conformazione elicoidale delle catene (così come suggerito dall'analisi conformazionale) laddove esse esistano. Neanche in questo caso abbiamo ottenuto forme polimorfe diverse da quella studiata, così come testimoniato dai profili e dalle immagini di diffrazione dei raggi X dei campioni diversamente trattati.

3.5 Il 1,2-poli(Z-1,3-pentadiene) sindiotattico (sZPPD12)

Il 1,2-poli(Z-1,3-pentadiene) sindiotattico (sZPPD12). è stato di recente sintetizzato dal gruppo di ricerca del Prof. Porri del Politecnico di Milano per polimerizzazione di addizione 1,2 del (Z-1,3-pentadiene) usando sistemi catalitici a base di ferro.¹³ Nello schema 7 è riportata una porzione di catena del sZPPD12 comprendente cinque unità monomeriche. Questo polimero differisce dal polibutadiene 1,2 sindiotattico per la sostituzione di un atomo di idrogeno con un gruppo metile (in rosso) nel gruppo laterale ma in posizione diversa rispetto al sPMBD34. Il doppio legame è in configurazione *cis*.



schema 7

3.5.1 Caratterizzazione del campione polimerico

Il sZPPD12 è stato inizialmente caratterizzato tramite diffrazione dei raggi X e analisi DSC. In figura 3.47 è riportato il profilo di diffrazione dei raggi X del campione di sZPPD12 così come ottenuto da sintesi. Il profilo di diffrazione dei raggi X del sZPPD12 risulta, molto differente da quelli delle poliolefine precedentemente studiate (sPBD12, sPMBD34, sEP3MPD12). Questo già indica che il sZPPD12 presenta una struttura cristallina differente da quella delle altre poliolefine viste. In figura 3.48 è riportato il termogramma DSC del campione di sZPPD12 tal quale ottenuto riscaldando il campione fino a 130°C (a), raffreddando il campione fuso (b) e riscaldando il campione così cristallizzato di nuovo ad una temperatura di 130°C (c). Dai dati DSC si notano picchi di fusione slargati attribuiti alla scarsa stereoregolarità del polimero. Inoltre il campione sembra non riuscire a cristallizzare dopo la fusione, come si nota dall'assenza dei picchi di cristallizzazione e di nuova fusione nelle curve b e c rispettivamente di figura 3.48. Il campione di sZPPD12 non cristallizza dal fuso nemmeno lasciando, dopo la fusione, il campione in isoterma alla temperatura di 40°C per circa due ore. Da dati di diffrazione dei raggi X si evidenzia comunque un leggero

slargamento dei picchi e una diminuzione evidente della cristallinità nei campioni raffreddati lentamente dopo la fusione. Probabilmente la fusione porta a parziali fenomeni di reticolazione o decomposizione che impediscono in qualche modo la cristallizzazione o comunque la disturbano portando così a cristalli leggermente più piccoli e meno perfetti, tali da non essere rilevati alle misure DSC.

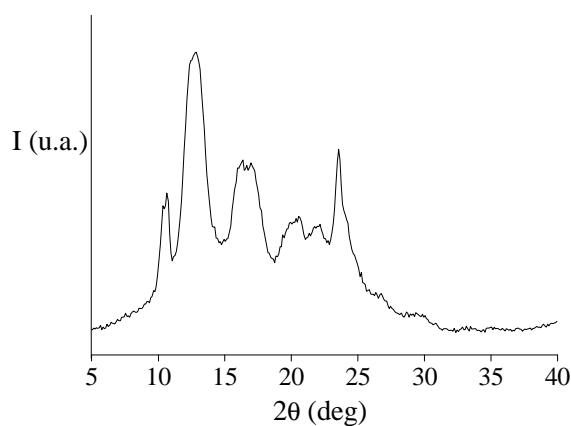


Figura 3.47. Profilo di diffrazione dei raggi X di un campione di sZPPD12 tal quale.

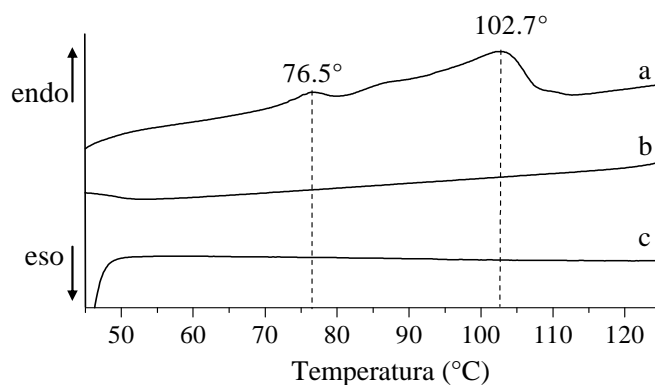


Figura 3.48. Termogramma DSC registrato in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto del campione sZPPD12 tal quale a) curva di riscaldamento del campione tal quale; b) curva di raffreddamento del campione fuso; c) curva di riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso.

3.5.2 Struttura cristallina del sZPPD12

Lo studio della struttura cristallina del sZPPD12 è stato intrapreso tramite l'uso congiunto della diffrazione dei raggi X e della meccanica molecolare per il calcolo dell'energia conformazionale e di impacchettamento.

Purtroppo per questo campione non si è riusciti ad ottenere una fibra dal cui spettro di diffrazione dei raggi X poter ricavare la maggior parte delle informazioni strutturali. Questo è dovuto probabilmente al basso peso molecolare del campione che non ne ha permesso lo stiro. In attesa della sintesi di un nuovo campione di sZPPD12 a più alto peso molecolare e stirabile, dal cui spettro di diffrazione dei raggi X ricavare la maggior parte delle informazioni strutturali, si è cercato di determinare la struttura cristallina del sZPPD12 usando il profilo di diffrazione dei raggi X di polveri e i risultati ottenuti dall'analisi conformazionale.

3.5.2.2 Analisi conformazionale

L'analisi conformazionale ha mostrato che la mappa dell'energia conformazionale del sZPPD12 presenta quattro minimi principali: due minimi assoluti equivalenti corrispondenti a conformazioni elicali enantiomorfe vicine alla simmetria $s(2/1)2$, e due minime relativi equivalenti corrispondenti a conformazioni di catena altamente estese non troppo lontane dalla simmetria tcm . Considerato, quindi, che la catena del sZPPD12 assume preferenzialmente una conformazione elicoidale del tipo $s(2/1)2$, abbiamo effettuato minimizzazioni dell'energia della catena isolata sotto il vincolo della simmetria $s(2/1)2$ usando vari campi di forza (Universal 1.02,⁵ Dreiding,⁶ MM2_85,⁴² Compass⁴³) con lo scopo di trovare i migliori parametri conformazionali.

La simmetria $s(2/1)2$ implica che due angoli di torsione e tre angoli di valenza della catena principale sono variabili indipendenti. La figura 3.49 mostra una porzione di catena di polimero che comprende due unità monomeriche con l'indicazione delle sequenze e degli angoli di valenza e di torsione della catena principale per la simmetria $s(2/1)2$. La tabella 3.25. mostra i valori dei parametri della catena principale e dell'asse c ottenuti nel punto di minima energia per ogni campo di forza.

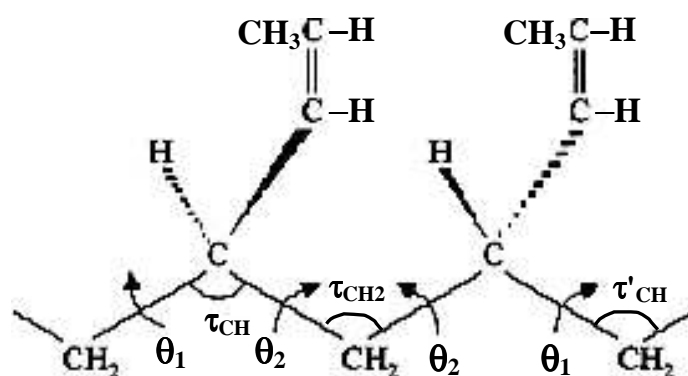


Figura 3.49. Porzione di catena di sZPPD12 contenente due unità monomeriche con l'indicazione delle sequenze degli angoli di valenza e di torsione della catena principale per la simmetria $s(2/1)2$.

Tabella 3.25. Valori degli angoli di valenza e di torsione della catena principale e dell'asse c ottenuti dalle minimizzazioni dell'energia interna della catena isolata del sZPPD12 avente simmetria tc_m per diversi campi di forza.

Campo di forza	τ_{CH} (deg)	τ_{CH_2} (deg)	τ'_{CH_2} (deg)	θ_1 (deg)	θ_2 (deg)	c (Å)
Universal 1.02	110.3	115.6	114.9	-59.5	178.1	7.40
Dreiding	112.9	117.8	116.7	-64.5	179.9	8.08
MM2_85	112.6	115.5	113.1	-59.0	173.8	7.48
Compass	112.9	118.3	114.2	-58.5	172.0	7.58

3.5.2.3 Analisi di impacchettamento

Minimizzazioni dell'energia interna del cristallo di sZPPD12 sono state effettuate in gruppi spaziali in cui gli elementi di simmetria della catena (asse elicogiro 2_1 , assi binari 2), come spesso accade, sono anche elementi di simmetria cristallografici. Le minimizzazioni sono state condotte nei gruppi spaziali $P222_1$, $Pca2_1$ e $Pna2_1$ usando i diversi campi di forza (Universal 1.02, Dreiding, MM2_85, Compass) in funzione dei parametri conformazionali e degli assi a e b e c della cella elementare. La struttura di partenza di ogni minimizzazione è stata ottenuta utilizzando i valori dei parametri

conformazionali ritrovati nelle minimizzazioni dell'energia per la catena isolata sotto il vincolo della simmetria $s(2/1)2$ e valori degli assi a e b e c della cella elementare di tentativo, ma che comunque dessero, considerato anche il contenuto della cella elementare in ognuno dei gruppi spaziali considerati, una valore densità in accordo al valore di densità sperimentale 0.903 g/cm^3 determinato per flottazione.

Le minimizzazioni effettuate nei gruppi spaziali considerati, non hanno portato finora a risultati soddisfacenti. I profili di diffrazione dei raggi X calcolati corrispondenti al minimo di energia dei modelli delle strutture cristalline ottenuti con le diverse funzioni di potenziale, sono notevolmente differenti dal profilo sperimentale.

Ulteriori tentativi dovranno essere fatti provando ad impacchettare le catene di sZPPD12 in altri gruppi spaziali compatibili con la simmetria $s(2/1)2$ della catena, considerando eventualmente anche quei gruppi spaziali in cui la simmetria della catena non è completamente mantenuta. Naturalmente lo spettro di fibra del campione in morfologia fibrosa faciliterebbe di molto lo studio di questa struttura cristallina.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. P. Corradini. *Stereochemistry of Macromolecules*, Ed. Ketley A.D. **1968** vol III, p1 Marcel Dekker, Inc. New York.
2. IUPAC Commission on Macromolecular Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 1101.
3. D. Y. Yoon., P. R. Sundarajan, P. J. Flory, *Macromolecules*, **1975**, *8*, 765.
4. P. Corradini, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, 157.
5. A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
6. S. M. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897.
7. G. Natta, P. Corradini, *J. Polym. Sci.* **1956**, *20*, 251.
8. C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 922.
9. C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, B. Pirozzi, R. Napolitano, *Polymer* **2004**, *45*, 2871.
10. B. Pirozzi, R. Napolitano, V. Petraccone, S. Esposito, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1343.
11. G. Natta, L. Porri, G. Soverzi, *Eur. Polym. J.* **1965**, *1*, 81.
12. Crystal structure of sEP3MPD12, to be published.
13. G. Ricci, S. Italia, L. Porri, *Macromolecules* **1994**, *27*, 868.
14. A. Zambelli, P. Ammendola, A. Proto, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2126.
15. S. V. Meille, S. Capelli, G. Ricci, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 891; A. Immirzi, C. Tedesco, S. V. Meille, A. Famulari, S. van Smaalen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3666.
16. A. F. Halasa, M. Massiein. In *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., edited by J. I. Kroschwitz John Wiley and sons, New York, **1989**, Vol. 8.
17. J.E. Mark, *Polymer Data Handbook*; Oxford University: New York **1999**, p. 318.
18. H. Ashitaka, H. Ishikawa, H. Ueno, and A. Nagasaka, *J. Polym. Sci.* **1983**, *21*, 1853.
19. N. K. Kalfoglou and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1970**, *14*, 2481.
20. Y. Obata, C. Tosaki, and M. Ikeyama, *Polym. J.* **1975**, *7*, 207.
21. Y. Obata, C. Homma, C. Tosaki, and N. Shiraishi, *Polym. J.* **1975**, *7*, 217.
22. Y. Obata, C. Homma, C. Tosaki, *Polym. J.* **1975**, *7*, 312.

23. G. Natta and L. Porri, Belg. Pat. **1955**, 549, 544; G. Natta, *Makromol. Chem.* **1955**, *16*, 213.
24. G. Natta, P. Corradini, *J. Polym. Sci.* **1956**, *20*, 251.
25. J. Jr. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic, New York, **1979**, 144.
26. E. Susa, *J. Polym. Sci. Part C*, **1964**, *4*, 399.
27. C. Longiave, R. Castelli, *J. Polym. Sci. Part C*, **1964**, *4*, 387.
28. S. Otsuka, K. Mori, M. Kawakami, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **1964**, *67*, 1652.
29. K. Matsuzaki, T. Yasukawa, *J. Polym. Sci. A-1*, **1967**, *5*, 11.
30. Y. Takeuchi, A. Sekimoto, M. Abe, *New Industrial Polymers*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 4, American Chemical Society, Washington, DC, **1974**, *15*, 26.
31. C. L. Parris, L. S. Rieve, Ger. Offen., 2, 007, 052; *Chem. Abstr.* **1970**, *74*, 23218; K. Mori, T. Taketomi, F. Imaizumi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1975**, **1982**.
32. S. Sugiura, H. Ueno, M. Kono, H. Hamada, *Jpn. Kokoku* **1969**, 72-19, 892; *U. S. Pat.* **1970**, *3*, 788, 424.
33. M. Takayanagi, Paper Presented to the 19th Annual Meeting of the International Institute of Synthetic Rubber Procedures, Hong Kong, **1978**.
34. C. De Rosa, A. Buono, L. Caporaso, V. Petraccone, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7349.
35. V. Petraccone, D. La Camera, B. Pirozzi, P. Rizzo, C. De Rosa, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5930.
36. B. Pirozzi, R. Napolitano, *Eur. Polym. J.* **1992**, *28*, No. 6, 703.
37. Y. Chatani, Y. Shimane, Y. Inoue, T. Inagaki, T. Ishioka, *Polymer* **1992**, *33*, No 3.
38. C. De Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, C. Manfredi, *Polymer* **1996**, *37*, No. 23, 5247.
39. T. Sasaki, H. Sunago, and T. Hoshikawa, *Polymer Engineering and Science* **2003**, *43*, No.3.
40. A. Aronne, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.* **1986**, *22*, 703.
41. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Eds., *Polymer Handbook*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York **1999**.
42. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
43. H. Sun, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *702*, 7338.
44. C. De Rosa, Z. Gong, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromolecules* **1985**, *18*, 2328.
45. A. Aronne; R. Napolitano, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.* **1986**, *22*, 703.

46. R. Napolitano, B. Pirozzi, V. Varriale, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1990**, 28, 139.
47. R. Napolitano; B. Pirozzi, P. Iannelli, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, 10, 827.
48. C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, B. Pirozzi, R. Napolitano, *Polymer*, **2004**, 45, 2871.
49. A. L Segre, comunicazione privata.
50. P. Corradini, G. Natta, P. Ganis, P. A. Temussi, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1967**, 16, 2477.
51. B. Lotz, A. J. Lovinger, R. E. Cais, *Macromolecules* **1988**, 21, 2375.
52. Y. Chatani, H. Maruyama, K. Noguchi, T. Asanuma, T. Shiomura, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1990**, 28, 393.
53. C. De Rosa, M. Rapacciuolo, G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, *Polymer* **1992**, 33, 1423.
54. Y. Chatani, Y. Shimane, T. Inagaki, T. Ijtsu, T. Yukinary, H. Shikuma, *Polymer* **1993**, 34, 1620.
55. P. Corradini, C. De Rosa, G. Guerra, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, 1173.
56. C. De Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Macromolecules* **1997**, 30, 4147.
57. C. De Rosa, A. Buono, L. Caporaso, V. Petraccone, *Macromolecules* **2001**, 34, 7349.
58. D. M. Root, C. R. Landis, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4201.
59. P. Corradini, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, A. Tuzi, *Eur. Polym. J.* **1981**, 17, 1217.
60. P. Corradini, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.* **1983**, 19, 299.
61. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Polymer* **1997**, 38, 4847.

CAPITOLO 4

POLIDIENI DERIVANTI DA MONOMERI DIENICI

4.1 Introduzione ai polidieni

I polidieni possono essere ottenuti per polimerizzazione di addizione 1,4 di 1,3-dieni. Essi sono caratterizzati dalla presenza nella catena polimerica principale di doppi legami seguiti da tre legami semplici. I doppi legami presenti in una catena polimerica sono centri di stereoisomeria che possono avere configurazione *cis* o *trans*. I polidieni che contengono doppi legami lungo le catene possono contenere fino a due centri di stereoisomeria tetraedrici. Polimeri stereoregolari possono essere *cis* o *trans* tattici, isotattici o sindiotattici, e diisotattici o disindiotattici se sono presenti due centri di stereoisomeria tetraedrici. Nell'ultimo caso sono definite strutture *erythro* e *threo* dipendentemente dalla configurazione relativa dei due atomi di carbonio chirali.¹

Tutti i possibili gruppi di ripetizione lineari per i polidieni *cis* e *trans* compatibili con le configurazioni isotattica o sindiotattica sono riportate in figura 4.1.^{2,3}

Allo scopo di considerare solo le possibili conformazioni assunte nello stato cristallino, l'angolo di torsione del legame centrale singolo è assunto pari a 180° (*trans*) in entrambi i polidieni *cis* e *trans*. Questa condizione produce conformazioni sufficientemente estese che si impacchettano nel reticolo cristallino per ogni valore degli angoli di torsione θ_1 e θ_2 (figura 4.1).

Il gruppo di ripetizione lineare $s(M/N)$ è generale per polidieni *cis* e *trans*, qualunque siano i sostituenti A e B, e corrispondono a successioni degli angoli di torsione $(\theta_1 cis \theta_2 T)_n$ e $(\theta_1 trans \theta_2 T)_n$. Quando $A = A'$ e $B = B'$, il polimero *cis* può presentare piani *mirror* o assi binari perpendicolari all'asse di catena in corrispondenza dei doppi legami, mentre centri di inversione e assi binari possono essere presenti nel polimero *trans*. Centri di inversione nel centro del legame singolo CHA-CHA' o assi binari che attraversano lo stesso legame e perpendicolari all'asse di catena possono anche essere presenti in entrambi i polimeri *cis* e *trans* (figura 4.1). Come conseguenza, gruppi di ripetizione lineari $s(2/1)m$, $s(M/N)2$, e *tci* sono possibili per i polidieni *cis*, mentre gruppi di ripetizione lineari $s(M/N)2$, *ti* e *tci* sono possibili per i polidieni *trans*.^{2,3-5}

se $A = A' = H$									
$A = A'$ $B = B'$	θ_1	<i>cis</i>	θ_2	T	θ_1	<i>cis</i>	θ_2	$s(M/N)$	isotattico
	θ	<i>cis</i> (<i>m</i>)	$-\theta$	T (<i>i</i>)	θ	<i>cis</i> (<i>m</i>)	$-\theta$	$s(2/1)m$	isotattico
	θ	<i>cis</i> (2)	θ	T (2)	θ	<i>cis</i> (2)	θ	$s(M/N)2$	isotattico
	θ	<i>cis</i> (2)	θ	T (<i>i</i>)	$-\theta$	<i>cis</i> (2)	$-\theta$	<i>tci</i>	sindiotattico
	θ	<i>cis</i> (<i>m</i>)	$-\theta$	T (2)	$-\theta$	<i>cis</i> (<i>m</i>)	θ	<i>ciclo</i>	sindiotattico
$A \neq A'$ $B \neq B'$	θ_1	<i>cis</i>	θ_2	T	θ_1	<i>cis</i>	θ_2	$s(M/N)$	isotattico
	θ_1	<i>cis</i>	θ_2	T	$-\theta_1$	<i>cis</i>	$-\theta_2$	<i>tc</i>	sindiotattico
se $A = A' \neq H$									
$A = A'$ $B = B'$	θ_1	<i>trans</i>	θ_2	T	θ_1	<i>trans</i>	θ_2	$s(M/N)$	isotattico
	θ	<i>trans</i> (2)	θ	T (2)	θ	<i>trans</i> (2)	θ	$s(M/N)2$	isotattico
	θ	<i>trans</i> (<i>i</i>)	$-\theta$	T (<i>i</i>)	θ	<i>trans</i> (<i>i</i>)	$-\theta$	<i>ti</i>	isotattico
	θ	<i>trans</i> (2)	θ	T (<i>i</i>)	$-\theta$	<i>trans</i> (2)	$-\theta$	<i>tci</i>	sindiotattico
	θ	<i>trans</i> (<i>i</i>)	$-\theta$	T (2)	$-\theta$	<i>trans</i> (<i>i</i>)	θ	<i>tci</i>	sindiotattico
$A \neq A'$ $B \neq B'$	θ_1	<i>trans</i>	θ_2	T	θ_1	<i>trans</i>	θ_2	$s(M/N)$	isotattico
	θ_1	<i>trans</i>	θ_2	T	$-\theta_1$	<i>trans</i>	$-\theta_2$	<i>tc</i>	sindiotattico

Figura 4.1. Gruppi di ripetizione lineari e corrispondenti sequenze degli angoli di torsione per i polidieni *cis* e *trans* con l'indicazione della posizione dei piani *mirror* (*m*), centri di inversione (*i*), e assi binari (2) lungo la catena polimerica. È stato assunto *trans* (T) l'angolo di torsione del legame singolo in entrambi i polidieni *cis* e *trans*.

Quando $A = A' \neq H$, i gruppi di ripetizione lineari $s(2/1)m$ e $s(M/N)2$ sono compatibili con le catene *cis* isotattiche, mentre simmetrie $s(M/N)2$ e ti sono compatibili con polidieni *trans* isotattici, e solo il gruppo di ripetizione tci è possibile per polimeri sindiotattici *cis* o *trans*. In questi casi solo un angolo di torsione (θ in figura 4.1) nella catena principale è indipendente per ogni gruppo di ripetizione lineare.²

Nel caso dei polimeri *cis*, se i piani *mirror* perpendicolari all'asse di catena, bisecanti i doppi legami, e gli assi binari perpendicolari all'asse di catena, che attraversano il legame singolo $CHA-CHA'$, sono anche presenti, una conformazione del tipo $(\theta \text{ cis } -\theta \text{ T } -\theta \text{ cis } \theta \text{ T})_n$ è prodotta e la catena degenera in un ciclo.^{2,4}

Quando $A \neq A'$ o $B \neq B'$, la simmetria è più bassa e i soli possibili gruppi di ripetizione lineari sono $s(M/N)$ e tc per polimeri isotattici e sindiotattici, rispettivamente, in entrambe le configurazioni *cis* e *trans*. In questi casi, due angoli di torsione indipendenti nella catena principale definiscono la conformazione regolare (θ_1 e θ_2 in figura 4.1).

Anche per i polidieni la reale conformazione assunta dalla catena sotto il vincolo del principio di equivalenza è determinata da fattori energetici come definito dal principio della minima energia conformazionale. Gli angoli di torsione dei legami singoli adiacenti ai doppi legami assumono preferenzialmente valori uguali a 120° o -120° . Infatti, l'energia torsionale intrinseca è ancora descritta da una funzione "threefold", ma i minimi energetici si hanno per valori degli angoli di torsione di 120° , -120° e 0° (anticlinale A^+ e A^- e *cis*).⁶ I minimi sono separati da una barriera energetica più bassa rispetto a quella della funzione energia torsionale di legami singoli adiacenti a legami singoli. Per queste ragioni, nei polidieni deviazioni dagli angoli di torsione di equilibrio sono possibili a più basso costo dell'energia, e inoltre, l'energia di impacchettamento può giocare un ruolo importante nel determinare la conformazione di catena nello stato cristallino.

La figura 4.2 riporta le mappe dell'energia conformazionale in funzione degli angoli di torsione θ_1 e θ_2 dei due legami singoli adiacenti ai doppi legami per $\theta_3 = T = 180^\circ$ per il *cis*-1,4-poli(1,3-butadiene) (cisPBD),⁴ *trans*-1,4-poli(1,3-butadiene) (transPBD),⁵ *cis*-1,4-poli(isoprene) (cisPI),³ *trans*-1,4-poli(isoprene) (transPI),⁷ *cis*-1,4-poli(2,3-dimetil-1,3-butadiene) (cisPDMBD),³ e *trans*-1,4-poli(2,3-dimetil-1,3-butadiene) (transPDMBD).³ Questi polimeri sono esempi rappresentativi di polidieni con $A = A' = H$ e B o B' eguali a H o CH_3 e mostrano l'effetto della presenza dei gruppi metilici adiacenti ai doppi legami

sull'energia conformazionale. Le mappe presentano vari minimi energetici per valori di θ_1 e θ_2 vicini ai minimi torsionali A^+ e A^- e *cis* (120° , -120° e 0°) (tabella 4.1). Le conformazioni trovate nei cristalli e i valori dell'asse di catena sono anche riportati in tabella 4.1.

Nel caso del cisPBD ($A = B = H$) (figura 2.16a), il minimo assoluto è localizzato in due regioni equivalenti $(A^+ \text{ cis } A^+ T) = (A^- \text{ cis } A^- T)$, mentre due minimi quasi isoenergetici sono stati trovati nelle regioni $(A^+ \text{ trans } A^+ T) = (A^- \text{ trans } A^- T)$ e $(A^+ \text{ trans } A^- T) = (A^- \text{ trans } A^+ T)$ nel caso del transPBD (figura 4.2b). Sulla base dei minimi presenti nella mappa del polimero *cis*, le possibili conformazioni corrispondenti ai gruppi di ripetizione lineari $s(2/1)m$, *tci* e $s(M/N)2$, sono caratterizzati dalla successione di angoli di torsione $(A^+ \text{ cis } A^- T)_n$, $(A^+ \text{ cis } A^+ T A^- \text{ cis } A^- T)_n$ e $(A^+ \text{ cis } A^+ T)_n$, rispettivamente.⁴

La periodicità della conformazione *tci* $(A^+ \text{ cis } A^+ T A^- \text{ cis } A^- T)_n$ corrisponde all'asse di catena $c = 8.6 \text{ \AA}$ trovato nella forma cristallina del cisPBD⁸ (tabella 4.1).

Per il transPBD, le possibili conformazioni corrispondenti alle simmetrie $s(M/N)2$, *ti* e $s(M/N)$ sono $(A^+ \text{ trans } A^+ T)_n$, $(A^+ \text{ trans } A^- T)_n$, e $(C \text{ trans } A^+ T)_n$, rispettivamente.⁵ La conformazione *ti* $(A^+ \text{ trans } A^- T)_n$ corrisponde a quella trovata nella forma polimorfa stabile del transPBD (forma I) con periodicità di catena $c = 4.83 \text{ \AA}$.^{9,10-12}

Nel caso del cisPI ($A = A' = H$ e $B = CH_3$ e $B' = H$), le due conformazioni corrispondenti ai due minimi dell'energia non equivalenti nella mappa di figura 4.2c,³ $(A^+ \text{ cis } A^- T)_n$ [simmetria $s(2/1)$] e $(A^+ \text{ cis } A^+ T A^- \text{ cis } A^- T)_n$ (simmetria *tc*), corrispondono alle conformazioni delle catene nella struttura cristallina del cisPI proposta da Nyburg¹³ e Bunn,¹⁴ rispettivamente. I dati di diffrazione dei raggi X si accordano, in ogni caso, meglio con una conformazione disordinata proposta da Corradini e i suoi collaboratori,^{8,15} caratterizzata da una successione statistica di unità monomeriche che assumono queste due conformazioni di minima energia.

Per il transPI, tra le possibili $s(M/N)$ conformazioni $(A^+ \text{ trans } A^+ T)_n$, $(A^+ \text{ trans } A^- T)_n$, e $(C \text{ trans } A^+ T)_n$, la successione $(A^+ \text{ trans } A^- T)_n$, con $c = 4.72 \text{ \AA}$ e simmetria *t1*, corrisponde alla conformazione trovata nella forma β del transIP.^{10,14} Le tre possibili conformazioni *tc* $(A^+ \text{ trans } A^+ T A^- \text{ trans } A^- T)_n$, $(A^+ \text{ trans } A^- T A^- \text{ trans } A^+ T)_n$, $(C \text{ trans } A^+ T C \text{ trans } A^- T)_n$ danno periodicità di catena simili agli assi di catena sperimentali di 8.77 \AA della forma α del transPI,¹⁶ ma la conformazione $(C \text{ trans } A^+ T C \text{ trans } A^- T)_n$ da il migliore

impacchettamento nel gruppo spaziale proposto,⁷ come realmente trovato nella struttura cristallina.¹⁶

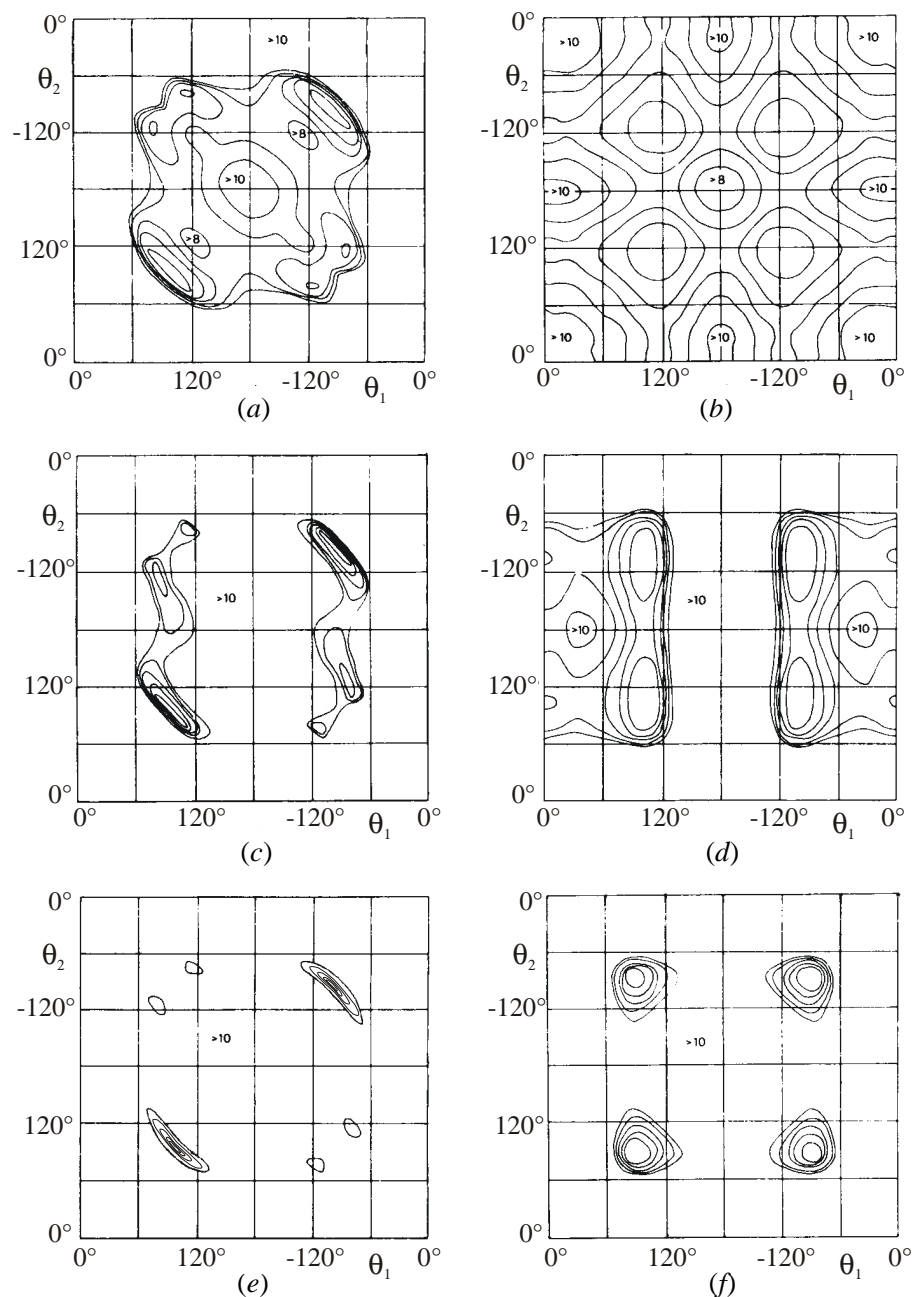


Figura 4.2. Mappe dell'energia conformationale dei vari polidieni *cis* e *trans* in funzione degli angoli di torsione θ_1 e θ_2 ⁶⁸: (a) *cis*-1,4-poli(1,3-butadiene), (b) *trans*-1,4-poli(1,3-butadiene), (c) *cis*-1,4-poli(isoprene), (d) *trans*-1,4-poli(isoprene), (e) *cis*-1,4-poli(2,3-dimetil-1,3-butadiene), e (f) *trans*-1,4-poli(2,3-dimetil-1,3-butadiene). Le curve isoenergetiche sono riportate ogni 2 kJ/mol di unità monomeriche rispetto al minimo assoluto di ogni mappa assunto come zero.

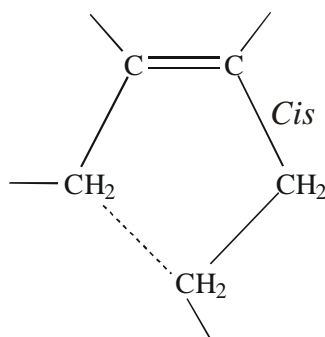
Tabella 4.1. Dati strutturali di polidieni. *it* = isotattico, *st* = sindiotattico.

Polimero	Minimi energetici	<i>c</i> (Å)	Conformazione nello stato cristallino	Simmetria di catena	Gruppo spaziale	referenze
<i>cis</i> -1,4-Pol(1,3-butadiene)	$\bar{A}^+cisA^+T; \bar{A}^+cisA^+T$	8,6	$(\bar{A}^+cisA^+T\bar{A}^+cisA^+T)_n$	<i>tc</i>	$C2/c$	8
<i>trans</i> -1,4-Pol(1,3-butadiene) forma I	$\bar{A}^+transA^+T; \bar{A}^+transA^+T; \bar{C}transA^+T; \bar{A}^+transCT$	4,83	$(\bar{A}^+transA^+T)_n$	<i>tt</i>	$P2_1/a$	54, 9-11
<i>trans</i> -1,4-Pol(1,3-butadiene) forma II		4,66	$... \bar{A}^+transA^+T... \bar{C}transA^+T...$	disordinata	-	54, 5, 10, 55, 56
<i>cis</i> -1,4-Pol(isoprene)	$\bar{A}^+cisA^+T; \bar{A}^+cisA^+T$	8,10	$... \bar{A}^+cisA^+T\bar{A}^+cisA^+T... \bar{C}transA^+T...$	disordinata	-	72, 76, 77, 78
<i>trans</i> -1,4-Pol(isoprene) forma α	$\bar{A}^+transA^+T; \bar{A}^+transA^+T; \bar{C}transA^+T$	8,77	$(\bar{C}transA^+T\bar{C}transA^+T)_n$	<i>tc</i>	$P2_1/c$	8, 12-14
<i>trans</i> -1,4-Pol(isoprene) forma β	$\bar{C}transA^+T$	4,72	$(\bar{A}^+transA^+T)_n$	<i>tt</i>	$P2_12_12_1$	9, 13
<i>cis</i> -1,4-Pol(2,3-butadiene)		15,3		$s(11/3)$	-	57
<i>cis</i> -1,4-Pol(2,3-dimetil-1,3-butadiene)	$\bar{A}^+cisA^+T; \bar{A}^+cisA^+T$	7,0	$(\bar{A}^+cisA^+T\bar{A}^+cisA^+T)_n$	<i>tc</i>	-	44, 3
<i>trans</i> -1,4-Pol(2,3-dimetil-1,3-butadiene)	$\bar{A}^+cisA^+T; \bar{A}^+cisA^+T$	4,35	$(\bar{A}^+transA^+T)_n$	<i>tt</i>	-	17, 3
<i>it-cis</i> -1,4-Pol(1,3-pentadiene)	$\bar{A}^+cisA^+T; \bar{A}^+cisA^+T$	8,17	$(\bar{A}^+cisA^+T)_n$	$s(2/1)$	$P2_12_12_1$	32-34, 18
<i>it-trans</i> -1,4-Pol(1,3-pentadiene)	$\bar{A}^+transA^+T; \bar{A}^+transA^+T$	4,85	$(\bar{A}^+transA^+T)_n$	<i>tt</i>	$P2_12_12_1$	9, 20, 26-30
<i>st-cis</i> -1,4-Pol(1,3-pentadiene)	$\bar{A}^+cisA^+T; \bar{A}^+cisA^+T$	8,5	$(\bar{A}^+cisA^+T\bar{A}^+cisA^+T)_n$	<i>tc</i>	$P2_1/c$	35, 19
<i>it-cis</i> -1,4-Pol(2-metil-1,3-pentadiene) forma α	$\bar{A}^+cisA^+T; \bar{A}^+cisA^+T$	7,87	$(\bar{A}^+cisA^+T)_n$	$s(2/1)$	$Pbca$	21
<i>it-cis</i> -1,4-Pol(2-metil-1,3-pentadiene) forma β		7,90	$(\bar{A}^+cisA^+T)_n$	$s(2/1)$	$P2_12_12_1$	21
<i>it-trans</i> -1,4-Pol(2-metil-1,3-pentadiene)	$\bar{A}^+transA^+T; \bar{A}^+transA^+T$	4,82	$(\bar{A}^+transA^+T)_n$	<i>tt</i>	$P2_1/c$	31, 22
<i>it-cis</i> -1,4-Pol(3-metil-1,3-pentadiene)	$\bar{A}^+cisA^+T; \bar{A}^+cisA^+T$	8,0	$(\bar{A}^+cisA^+T)_n$	$s(2/1)$	-	24, 25
<i>st-cis</i> -1,4-Pol(3-metil-1,3-pentadiene)	$\bar{A}^+cisA^+T; \bar{A}^+cisA^+T$	8,6	$(\bar{A}^+cisA^+T\bar{A}^+cisA^+T)_n$	<i>tc</i>	-	23
<i>it-trans</i> -1,4-Pol(1,3-esadiene)		4,85	$(\bar{A}^+transA^+T)_n$	<i>tt</i>	$P2_12_12_1$	58
<i>it-cis</i> -1,4-Pol(1,3-esadiene)		8,0	$(\bar{A}^+cisA^+T)_n$	$s(2/1)$	-	59
<i>it-trans-erythro</i> -Pol(metilisobutaro)	$\bar{A}^+transA^+T; \bar{A}^+transA^+T$	4,8	$(\bar{A}^+transA^+T)_n$	<i>tt</i>	-	40-42
<i>it-trans-threo</i> -Pol(metilisobutaro)	$\bar{A}^+transA^+T; \bar{A}^+transA^+T$	9,4	$(\bar{A}^+transA^+T\bar{A}^+transA^+T)_n$	$s(M/N)$	-	39, 42
<i>trans</i> -Polpentamero		11,9	$(\bar{A}^+transA^+T)_n$	$s(2/1)m$	-	60
<i>trans</i> -Polseptamero		17,1	$(\bar{A}^+transA^+T)_n$	$s(2/1)m$	-	60
<i>trans</i> -Polioctamero		9,85	$(\bar{A}^+transA^+T)_n$	<i>tt</i>	-	60
<i>trans</i> -Polidodecamero		14,85	$(\bar{A}^+transA^+T)_n$	<i>tt</i>	-	60

Nel caso del cisPMBD e del transPMBD ($A = A' = H$ e $B = B' = CH_3$), le mappe presentano minimi stretti in corrispondenza di valori di θ_1 e θ_2 vicini a 90° . Le conformazioni **tci** e **ti** sono state trovate nei cristalli del cisPMBD¹⁷ e transPMBD,¹⁸ rispettivamente (tabella 4.1). I valori degli angoli di torsione più bassi di 120° sono in accordo con i valori più bassi degli assi di catena del cisPMBD (7.0 \AA^{17}) e del transPMBD (4.35 \AA^{18}) rispetto a quelli del *cis* e *trans* poli(1,3-butadiene) e poli(isoprene).

I calcoli di figura 4.2 indicano alcune caratteristiche delle conformazioni dei polidieni. I minimi nella regione del minimo *cis* torsionale (θ_1 e $\theta_2 \sim 0$) sono presenti nelle mappe dei polimeri *trans* (figure 4.2b, d)), ma spariscono nella mappa dei polimeri *cis* (figure 4.2a, c), a causa delle interazioni repulsive di non legame che sorgono tra gli atomi nello schema 1.³ Le stesse interazioni di non legame inducono leggere deviazioni dall'esatto minimo torsionale anticlinale per i polimeri *cis*. Inoltre, le ampie regioni di minimo energetico nel caso del *cis* e *trans* poli(1,3-butadiene) (figure 4.2a, b) divengono strette nel poli(isoprene) (figure 4.2c, d) e poli(2,3-dimetilbutadiene) (figure 4.2e, f), a causa della presenza dei gruppi metilici ingombranti. Per lo stesso motivo, alcuni di questi minimi spariscono nelle mappe dell'energia dei poli(1,3-pentadieni) isotattici e sindiotattici (con $A = H$ e $A' = CH_3$)¹⁹⁻²¹ e dei poli(1,3-pentadieni) sostituiti (con B o $B' = CH_3$)²²⁻²⁶ (tabella 4.1).

In accordo ai minimi dell'energia conformazionale, il *trans*-1,4-poli(1,3-pentadiene)^{10,11,27-31} e *trans*-1,4-poli(2-metil-1,3-pentadiene)³² isotattici sono caratterizzati da catene in conformazione $(A^- \text{ trans } A^+ T)_n$ (simmetria **t1**) e assi di catena *c* di 4.85 e 4.82 \AA , rispettivamente. La conformazione $(A^- \text{ cis } A^+ T)_n$ con simmetria **s(2/1)** caratterizza le catene nelle strutture del *cis*-1,4-poli(1,3-pentadiene) isotattico³³⁻³⁵ e del *cis*-1,4-poli(2-metil-1,3-pentadiene).²²



Schema 1

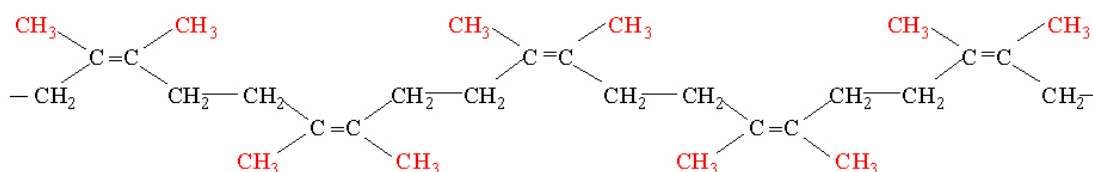
Per polidieni sindiotattici, dati sperimentali e calcoli energetici sono stati riportati per il *cis*-1,4-poli(1,3-pentadiene)^{20,36,37} e per il *cis*-1,4-poli(3-metil-1,3-pentadiene).²⁴ In entrambi i casi minimi energetici sono ottenuti per la conformazione *tc* ($A^- cis A^- T A^+ cis A^+ T$)_n^{38,20,24} in accordo agli assi di catena osservati di 8.5 e 8.6 Å.^{24,36}

Esempi di polidieni didattici sono provvisti da una classe di polimeri cristallini derivati da alchil-esteri dell'isomero *trans-trans* dell'acido sorbico.^{39,40} Per esempio il *trans*-poli(metil sorbato) ($-CH(CH_3)-CH=CH-CH(COOCH_3)$)_n presenta due atomi di carbonio asimmetrici ($A = CH_3$, $A' = COOCH_3$, $B = B' = H$). Polimeri con configurazioni prevalentemente *erythro* o *threo* sono stati ottenuti con differenti sistemi catalitici.⁴⁰ Polimeri con configurazione *erythro* mostrano una asse di catena *c* di 4.8 Å,^{41,42} mentre polimeri con configurazione *threo* presentano una catena di periodicità *c* = 9.4 Å.⁴⁰ Analisi di diffrazione dei raggi X⁴² e calcoli di energia conformazionale⁴³ hanno mostrato che i polimeri con configurazione *trans-erythro* sono diisotattici con una conformazione *t1*, caratterizzata da una successione di angoli di torsione ($A^- trans A^+ T$)_n, dove polimeri con configurazione *trans-threo* sono diisotattici ma con conformazione ($A^+ trans A^- T A^- trans A^+ T$)_n.

4.2 Il *cis*-1,4-poli(2,3-dimetil-1,3-butadiene) (*cis*PDMBD14)

Recenti sistemi catalitici basati su composti di ferro e alchilalluminio alchilalluminio [(bipi)₂FeEt₂-MAO; (bipi = 2,2'-bipiridina)] hanno prodotto il *cis*PDMBD14 altamente stereoregolare e cristallino⁴³ per polimerizzazione di addizione 1,4 del *cis*-2,3-dimetil-1,3-butadiene. Analogamente sono stati sintetizzati copolimeri del *cis*PDMBD14 con l'isoprene nei rapporti 90:10, 80:20, 70:30 rispettivamente (percentuali in volume nel *feed* iniziale). I polimeri sono stati sintetizzati dal gruppo di ricerca del Prof. Porri del Politecnico di Milano.

Nello schema 2 è riportata una porzione di catena del *cis*PDMBD14 comprendente cinque unità monomeriche. Questo polimero differisce dal *cis*-polibutadiene 1,4 (*cis*PBD14) per la sostituzione di due atomi di idrogeno con due gruppi metili (in rosso) legati agli atomi di carbonio recanti il doppio legame.



schema 2

4.2.1 Caratterizzazione dei campioni polimerici

Il *cis*PDMBD14 è stato inizialmente caratterizzato tramite diffrazione dei raggi X e analisi DSC. In figura 4.3 è riportato il profilo di diffrazione dei raggi X del campione di *cis*PDMBD14 così come ottenuto da sintesi. Il campione risulta essere caratterizzato da una elevata cristallinità e da dimensioni piuttosto grandi dei cristalliti. In figura 4.4 è riportato il termogramma DSC del campione di *cis*PDMBD14 tal quale ottenuto riscaldando il campione fino a 230°C (a), raffreddando il campione fuso (b) e riscaldando il campione così cristallizzato dal fuso di nuovo ad una temperatura di 230°C (c). Dall'analisi DSC risulta che tale campione presenta alte temperature di fusione e di cristallizzazione.

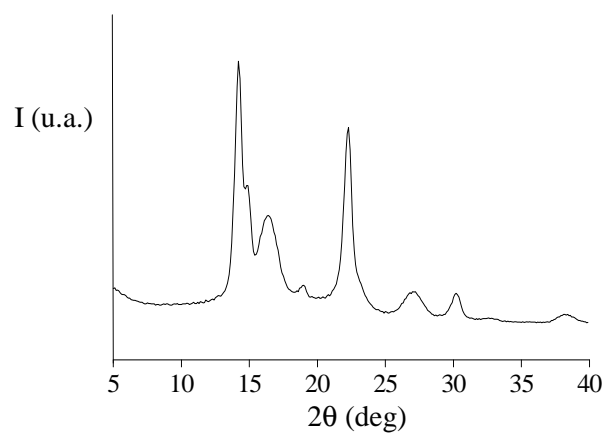


Figura 4.3. Profilo di diffrazione dei raggi X di un campione di cisPDMBD14 tal quale.

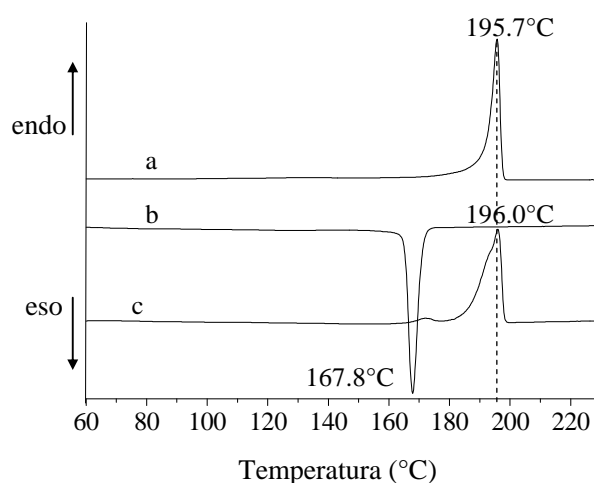


Figura 4.4. Termogramma DSC registrato in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto del campione cisPDMBD14 tal quale a): curva di riscaldamento del campione tal quale; b): curva di raffreddamento del campione fuso; c): curva di riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso.

In figure 4.5 e 4.6 sono riportati il profilo di diffrazione dei raggi X e il termogramma DSC del copolimero del cisPDMBD14 con l'isoprene nel rapporto 90:10 rispettivamente (percentuali in volume nel *feed* iniziale).

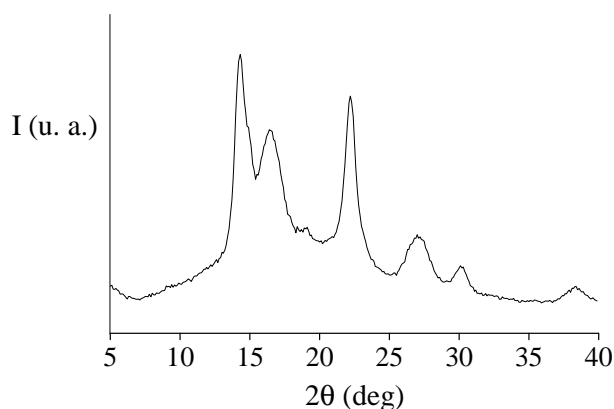


Figura 4.5. Profilo di diffrazione dei raggi X del copolimero cisPDMBD14 - isoprene 90:10 rispettivamente (percentuali in volume nel *feed* iniziale).

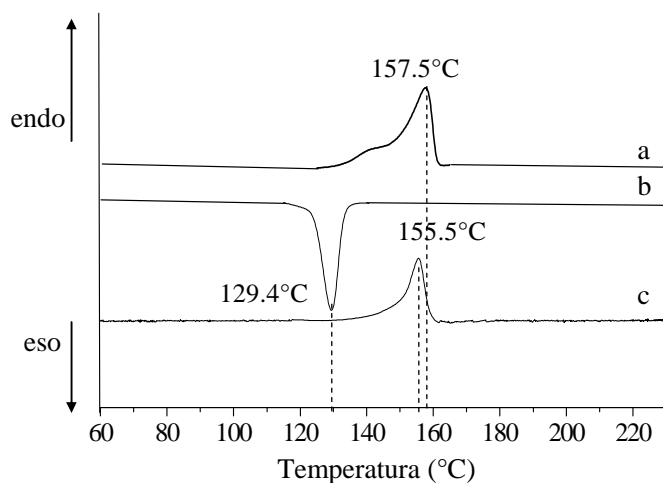


Figura 4.6. Termogramma DSC registrato in atmosfera di azoto ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C al minuto del copolimero cisPDMBD14 - isoprene 90:10 rispettivamente (percentuali in volume nel *feed* iniziale). a): curva di riscaldamento del campione tal quale; b): curva di raffreddamento del campione fuso; c): curva di riscaldamento del campione cristallizzato dal fuso.

Dal confronto dei profili di diffrazione dei raggi X di figura 4.3.e figura 4.5 si nota come l'introduzione di unità comonomeriche di isoprene, in piccole quantità, non varia la struttura cristallina del *cis* PDMBD14. Le posizioni 2θ dei riflessi sono le stesse e si hanno piccole variazioni delle intensità relative dei riflessi. Nel campione copolimerizzato si nota una minore cristallinità e minore dimensione dei cristalliti. Da

un confronto dei termogrammi DSC di figura 4.4 e figura 4.6 si nota come per il campione copolimerizzato si registrano temperature di fusione e di cristallizzazione meno elevate rispetto all'omopolimero. Sebbene presente in piccole quantità, l'isoprene disturba la regolarità costituzionale e configurazionale dell'omopolimero e questo risulta una minore cristallinità e maggiore quantità di fase amorfa, minore dimensione e perfezione dei cristalliti, minori temperature di fusione e di cristallizzazione ma anche minore fragilità del polimero stesso.

4.2.2 Struttura cristallina del cisPDMBD14

La struttura cristallina del cisPDMBD14 è stata studiata tramite l'uso congiunto della diffrazione dei raggi X e della meccanica molecolare per il calcolo dell'energia conformazionale e di impacchettamento. Lo studio della struttura cristallina del cisPDMBD14 è stato intrapreso considerando le analogie costituzionali e configurazionali tra questo polimero ed il cisPBD, la cui struttura è nota.^{4,45}

4.2.2.1 Diffrazione dei raggi X di fibre orientate

Cristallizzazioni dal fuso sotto pressa dell'omopolimero cisPDMBD14 sono state effettuate. Il raffreddamento dei campioni presso-fusi, sia esso avvenuto lentamente sia esso avvenuto per "quench" in acqua e ghiaccio o in azoto liquido, ha portato all'ottenimento di campioni polimerici molto cristallini e fragili e quindi difficilmente stirabili anche a temperature vicine alla temperatura di fusione. Trattamenti di stiro sono stati, quindi, effettuati sul copolimero cisPDMBD14 – isoprene 90:10 al fine di ottenere informazioni strutturali. L'isoprene introdotto in piccole quantità rende, senza variare la struttura, il polimero meno fragile e quindi più facilmente stirabile. Il copolimero tal quale è stato fuso sotto pressa a 170° per 3 minuti, raffreddato per "quench" in azoto liquido per 15 minuti e stirato alla temperatura di circa 40°C circa fino ad ottenere un $\Delta l = 300\%$.

La figura 4.7 mostra lo spettro di fibra ottenuto con la camera cilindrica del copolimero cisPDMBD14 - isoprene 90:10 stirato. Il campione stirato appare ben orientato e il suo spettro esibisce pochi riflessi equatoriali e di strato. L'analisi dello spettro di fibra ha permesso la determinazione del valore dell'asse c della cella elementare ($c = 7.36 \pm 0.10 \text{ \AA}$). Tutti i riflessi osservati nello spettro di figura 4.7 sono riportati nella tabella 4.2.

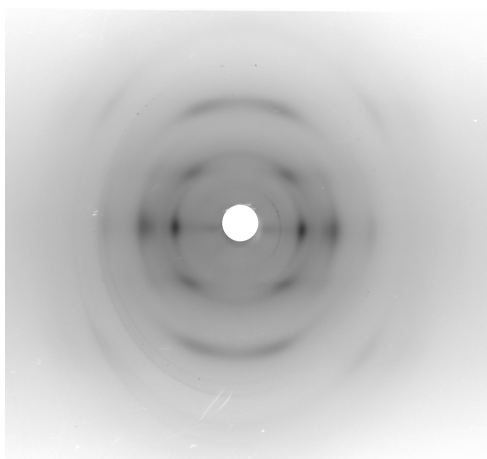


Figura 4.7. Figura di diffrazione dei raggi X del copolimero cisPDMBD14 – isoprene 90:10% rispettivamente (percentuali in volume nel *feed* iniziale). Il campione tal quale è stato trattato per presso-fusione a 170°C per 3 minuti, raffreddato per “quench” in azoto liquido per 15 minuti e stirato a 40 °C fino ad ottenere un $\Delta l = 300\%$.

Tabella 4.2. Coordinate x e y dei riflessi sulla lastra fotografica, angoli di diffrazione 2θ , distanze di Bragg d , coordinate cilindriche reciproche ξ e ζ ed intensità I dei riflessi osservati nell’immagine di diffrazione dei raggi X di figura 4.7.

spettro di fibra di figura 4.7							
ℓ	2x	2y	$2\theta(\text{deg})$	$d(\text{\AA})$	$\xi(1/\text{\AA})$	$\zeta(1/\text{\AA})$	I
0	28.65	0	14.32	6.18	0.161	0	vs
1	22.25	24.76	15.91	5.57	0.230	0.137	s
0	43.35	0	21.67	4.10	0.243	0	s
1	38.65	24.75	22.10	4.02	0.290	0.137	vw
2	19.45	53.85	26.87	3.32	0.408	0.276	m
0	59.68	0	29.84	2.99	0.334	0	w
2	58.26	54.86	38.02	2.37	0.506	0.280	w

vs = molto forte, s = forte, m = medio, w = debole, vw = molto debole.

Dai dati di tabella 3.18 è stato possibile proporre varie ipotesi di celle elementari. La cella che sembra indicizzare meglio tutti i riflessi osservati è una cella elementare monoclinica ad asse unico b : $a = 8.14 \text{ \AA}$, $b = 9.46 \text{ \AA}$, $c = 7.36 \text{ \AA}$ e $\beta \sim 112^\circ$.

Le posizioni e le intensità dei riflessi osservati nello spettro di figura 4.7, e i riflessi letti nei profili di diffrazione dei raggi X di figure 4.3 e 4.5 sono riportati nella tabella 4.3. Dal confronto si deduce che si tratta della stessa forma cristallina.

Tabella 4.3. Angoli di diffrazione 2θ , distanze di Bragg d , ed intensità I dei riflessi osservati nell'immagine e nei profili di diffrazione dei raggi di figure 4.7, 4.3, 4.5 rispettivamente.

spettro di fibra di figura 4.7				Profilo di figura 4.5			Profilo di figura 4.3		
ℓ	$2\theta(\text{deg})$	$d(\text{\AA})$	I	$2\theta(\text{deg})$	$d(\text{\AA})$	I	$2\theta(\text{deg})$	$d(\text{\AA})$	I
0	14.32	6.18	vs	14.25	6.21	vs	14.24	6.22	vs
	15.91	5.57	s	14.90	5.94	m	14.90	5.94	m
1				16.50	5.37	m-s	16.46	5.38	m-s
				19.00	4.67	vw	19.00	4.67	vw
0	21.67	4.10	s	22.20	4.00	s	22.33	3.98	s
1	22.10	4.02	vw						
2	26.87	3.32	m	27.10	3.29	m-w	27.10	3.29	m-w
0	29.84	2.99	w	30.20	2.96	w	30.27	2.95	w
2	38.02	2.37	w	38.30	2.35	w	38.25	2.35	w

4.2.2.2 Analisi conformazionale

La conformazione di catena del cisPMBD14 nello stato cristallino può assumere differenti simmetrie che sono descritte dai gruppi di ripetizione lineari $s(2/1)m$, $s(M/N)2$ e tci come riportato in letteratura.² Sulla base dei risultati di una precedente analisi conformazionale,³ il gruppo di ripetizione lineare $s(2/1)m$ è escluso perché corrisponde a conformazioni di alta energia. Per quanto riguarda la simmetria $s(M/N)2$, solo il rapporto $M/N = 2/1$ è compatibile con il valore dell'asse c sperimentale.⁴⁴

La risultante simmetria $s(2/1)2$ da origine a conformazioni di più alta energia rispetto a quelle corrispondenti al gruppo di ripetizione lineare tci . Quindi, solo conformazioni compatibili con la simmetria tci sono stati presi in considerazione, che equivalgono a quelle trovate per la catena nella struttura cristallina del cis-1,4-poli(1,3-butadiene)^{4,45} (cisPBD). Ci si aspettano similarità nelle caratteristiche strutturali del cisPMBD14 e del cisPBD, concernenti non solo la conformazione di catena ma anche il tipo di impacchettamento delle catene, siccome la sostituzione di atomi di idrogeno di atomi di carbonio C_{sp}^2 con gruppi metili non distrugge la simmetria della catena polimerica. La figura 4.8 mostra una porzione della catena di polimero contenente un asse c (due unità

monomeriche) con l'indicazione degli elementi di simmetria per il gruppo di ripetizione lineare *tci* e degli angoli di valenza e di torsione della catena principale, che sono variabili indipendenti. Gli elementi di simmetria sono i centri di inversione nei punti centrali di ogni legame CH₂–CH₂, gli assi binari perpendicolari a ognuno dei doppi legami nel suo punto centrale e un piano *glide* contenente i centri di inversione. La presenza di questi elementi di simmetria implica che gli angoli di torsione definiti dagli atomi =C(CH₃)–CH₂–CH₂–C(CH₃)= sono in conformazione *trans* e che solo un angolo di torsione (θ) e due angoli di valenza (τ_{CH_2} e τ_{C}) della catena principale sono variabili indipendenti.

Con lo scopo di predire i migliori parametri conformazionali della catena, e conseguentemente dell'asse di catena, sono state fatte minimizzazioni dell'energia sotto il vincolo della simmetria *tci* usando i campi di forza Universal 1.02,⁴⁶ UFF_Valbond,⁴⁷ Dreiding,⁴⁸ MM2_85,⁴⁹ e Compass.⁵⁰ I parametri conformazionali di partenza della catena sono quelli del cisPBD e cioè $\tau_{\text{C}} = 128^\circ$, $\tau_{\text{CH}_2} = 111^\circ$ e $\theta = 125^\circ$ per la catena principale, e valori standard per le lunghezze di legame e per gli altri angoli di valenza e di torsione. Tutte le lunghezze di legame, così come gli tutti gli angoli di valenza e di torsione sono stati variati nelle minimizzazioni.

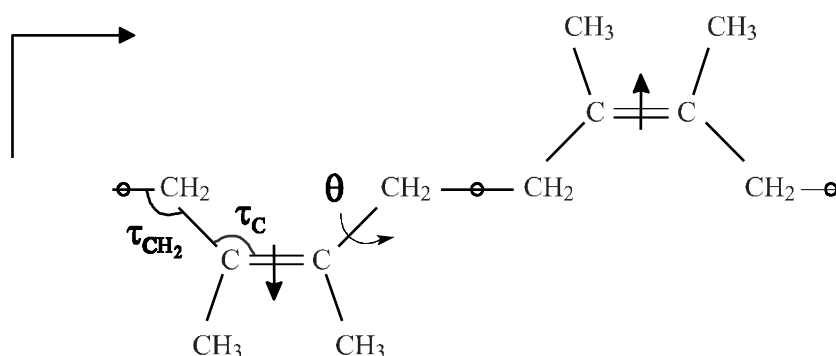


Figura 4.8. Porzione di catena del cisPDMBD contenente due unità monomeriche con l'indicazione degli elementi di simmetria del gruppo di ripetizione lineare *tci* e degli angoli di valenza e di torsione della catena principale che sono variabili indipendenti.

La tabella 4.4 mostra i valori degli angoli di valenza e di torsione indipendenti della catena principale e dell'asse *c* nei punti di minima energia ottenuti con i diversi campi di forza. I valori calcolati per l'asse *c* sono in buon accordo col valore sperimentale (7.0 Å) riportato in letteratura¹⁶ e con quello determinato sperimentalmente attraverso

l'immagine di diffrazione dei raggi X del copolimero di figura 4.7 (7.36 Å). I valori dei parametri interni ottenuti con le diverse funzioni di potenziale sono in buon accordo, essendo le deviazioni più alte dai valori principali 1.4° per entrambi τ_{CH_2} e τ_C , e 5.1° per l'angolo di torsione θ . τ_C e θ del cisPDMB sono più bassi rispetto ai corrispondenti parametri interni del cisPBD.⁴ Il più basso valore di τ_C , più vicino al minimo valore dell'energia (120°), sorge dalla più alta costante di bending per gli angoli di valenza aventi come vertice un C_{sp^2} legato a tre atomi di carbonio. Il più basso valore di θ si discosta notevolmente dal valore di minima energia (120° per la torsione intorno a legami singoli, adiacenti ad un doppio legame) per rimuovere le interazioni di non legame tra i gruppi metili e metileni che sorgono nella conformazione anticlinale. Come conseguenza, l'asse c del cisPDMBD è significativamente più basso rispetto all'asse c del cisPBD (8.6Å).⁴⁵

Tabella 4.4. Valori degli angoli di valenza e degli angoli di torsione della catena principale e dell'asse c ottenuti dalle minimizzazioni dell'energia interna della catena isolata del *cis* PDMBD sotto il vincolo della simmetria *tci*, con diversi campi di forza.

Campo di forza	τ_C (deg)	τ_{CH_2} (deg)	θ (deg)	c (Å)
Universal 1.02	121.9	110.4	90.2	7.06
UFF_Valbond	124.5	112.5	98.3	7.63
Dreiding	123.5	112.3	95.3	7.37
MM2_85	123.0	111.8	94.5	7.31
Compass	122.7°	111.9°	98.2°	7.44

4.2.2.3 Analisi di impacchettamento

Minimizzazioni dell'energia interna del cristallo sono state effettuate nel gruppo spaziale $C2/c$, lo stesso trovato per la struttura cristallina del cisPBD,^{4,45} in cui gli elementi di simmetria della catena sono anche cristallografici. Come punto di partenza di ogni minimizzazione sono stati usati la conformazione di catena ottenuta nella minimizzazione della catena isolata del cisPDMBD e parametri a , b e β della cella

elementare del cisPBD, cioè 4.60 Å, 9.50 Å e 109° rispettivamente. Solo il campo di forzaMM2_85 è stato usato in queste minimizzazioni. Infatti, considerando le varie funzioni di potenziale, il campo di forzaMM2_85 da valori ottimizzati dei parametri conformazionali vicini ai valori principali e un valore dell'asse c compatibile col valore sperimentale, (vedi tabella 4.4). Inoltre per questa funzione di potenziale è accertata una buona capacità nella predizione delle strutture cristalline dei polimeri, come per le strutture cristalline delle modificazioni α e β del polistirene sindiotattico.^{51,52}

La figura 4.9 mostra il profilo sperimentale del nostro omopolimero (a) insieme con i profili calcolati ($b-e$) di alcuni modelli. I profili calcolati (b) e (c) corrispondono a due modelli iniziali della struttura cristallina ottenuti da due minimizzazioni indipendenti dell'energia interna eseguiti con la meccanica molecolare. I profili calcolati (d) e (e) corrispondono ai due modelli finali ottenuti da modificazioni sequenziali del modello corrispondente al profilo (c).

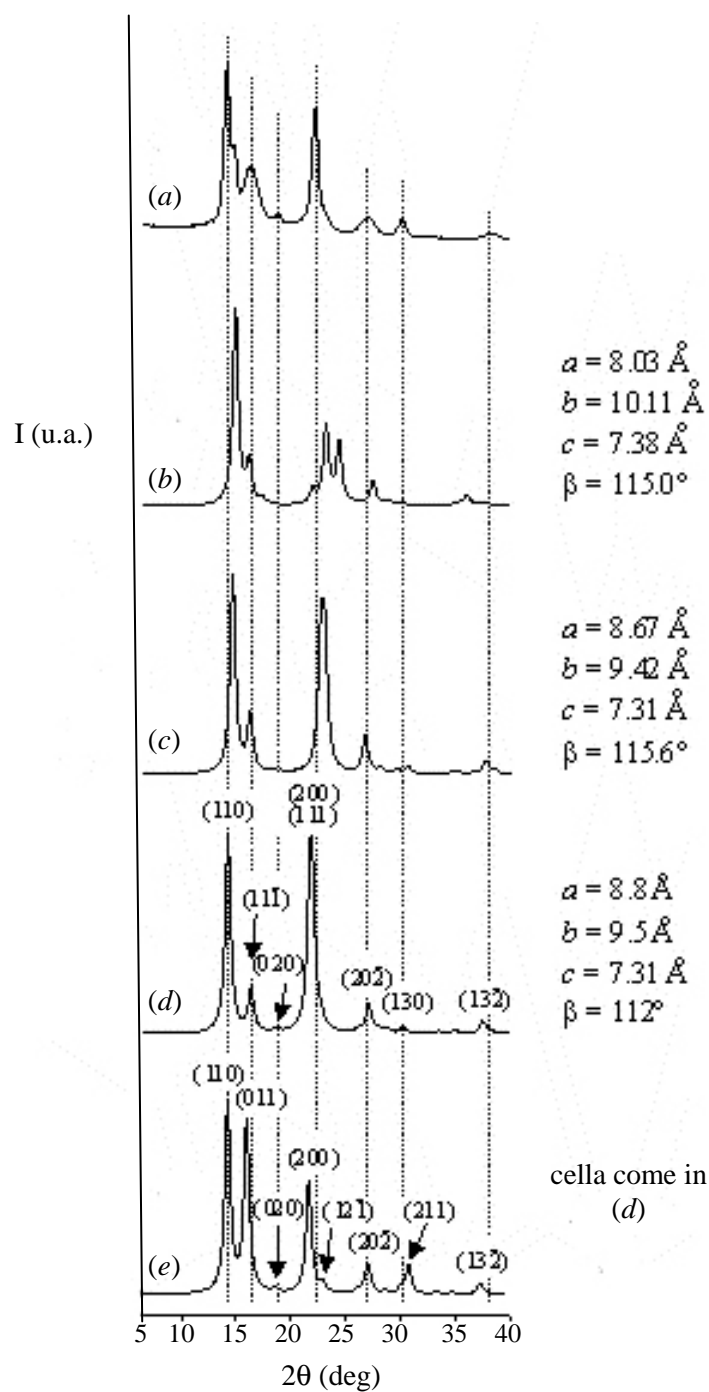


Figura 4.9. Profili di diffrazione dei raggi X del cisPDMBD. *a*) profilo sperimentale; *b*) e *c*) profili calcolati di modelli della struttura cristallina ottenuta dalla meccanica molecolare; *d*) e *e*) profili calcolati associati ai modelli ottenuti da modificazioni sequenziali del modello corrispondente al profilo *c*). I parametri delle celle elementari sono indicati. Negli ultimi due profili sono indicati gli indici dei riflessi più intensi.

I profili calcolati (*b*) e (*c*) di figura 4.9 corrispondono, rispettivamente, ad un modello ottimizzato variando tutti i parametri e ad un modello ottenuto fissando l'asse *c* al valore trovato nella minimizzazione della catena isolata (7.31 Å). Entrambi i modelli esibiscono un incremento elevato dell'asse *a* rispetto a quello del cisPBD, causato dalla necessità di rimuovere le forti interazioni di non legame che sorgono dalla sostituzione degli atomi di idrogeno con i più ingombranti gruppi metili. Al contrario, l'asse *b* rimane vicino al valore di partenza. I profili (*b*) e (*c*) sono simili nel complesso al profilo sperimentale (*a*), anche se il profilo (*c*) è in migliore accordo col profilo (*a*) (in particolare i riflessi (200) e (111) che si sovrappongono nel profilo (*c*) ad un valore di 2θ molto vicino al valore sperimentale sono splittati e posizionati a più alti valori di 2θ nel profilo (*b*)). Confrontando i valori di 2θ dei riflessi del profilo (*c*) con quelli del profilo (*a*), l'accordo potrebbe essere migliorato da un leggero incremento dei parametri calcolati $a \sin \beta$ e *b*. D'altra parte, è stato mostrato che le funzioni di potenziale tendono a dare valori degli assi *a* e *b* della cella elementare, che sono più bassi di quelli ottenuti sperimentalmente a temperatura ambiente.^{4,53} Quindi, noi abbiamo minimizzato l'energia di impacchettamento usando vari valori dei parametri *a*, *b* e β , scelti per prova ed errore, e calcolato il corrispondente profilo di diffrazione dei raggi X di polveri. Il migliore accordo col profilo sperimentale è stato ottenuto per un modello la cui cella elementare presenta $a = 8.8 \text{ Å}$, $b = 9.5 \text{ Å}$, $c = 7.31 \text{ Å}$ e $\beta = 112^\circ$ e il profilo calcolato è mostrato in figura 4.9d. La densità calcolata per questo modello strutturale, 0.96 g/cm^3 si accorda col valore di densità sperimentale (0.95 g/cm^3). La tabella 4.5 mostra i valori degli angoli di valenza e di torsione della catena principale, e le coordinate frazionarie degli atomi di carbonio dell'unità asimmetrica di questo modello della struttura cristallina. La figura 4.10 mostra due proiezioni del contenuto di due celle elementari con indicati i contatti più brevi tra gli atomi di carbonio.

Vale la pena specificare che un analogo procedura di raffinamento è stata effettuata anche tenendo l'asse *c* al valore riportato in letteratura (7 Å). Il modello finale, anche se rozzamente simile a quello appena descritto, dà un peggiore accordo di quello tra il profilo di figura 4.10d e il profilo sperimentale, sia per le posizioni che per le intensità dei riflessi.

Tabella 4.5. Valori degli angoli di valenza e degli angoli di torsione della catena principale e delle coordinate frazionarie degli atomi di carbonio dell'unità asimmetrica nella struttura cristallina del cisPDMBD.

Parametri conformazionali			Coordinate frazionarie			
τ_{C} (deg)	τ_{CH_2} (deg)	θ (deg)		x	Y	z
122.7	112.6	96.7	C (CH ₂)	-0.070	0.026	0.407
			C (C=)	-0.028	0.160	0.325
			C (CH ₃)	-0.054	0.291	0.426

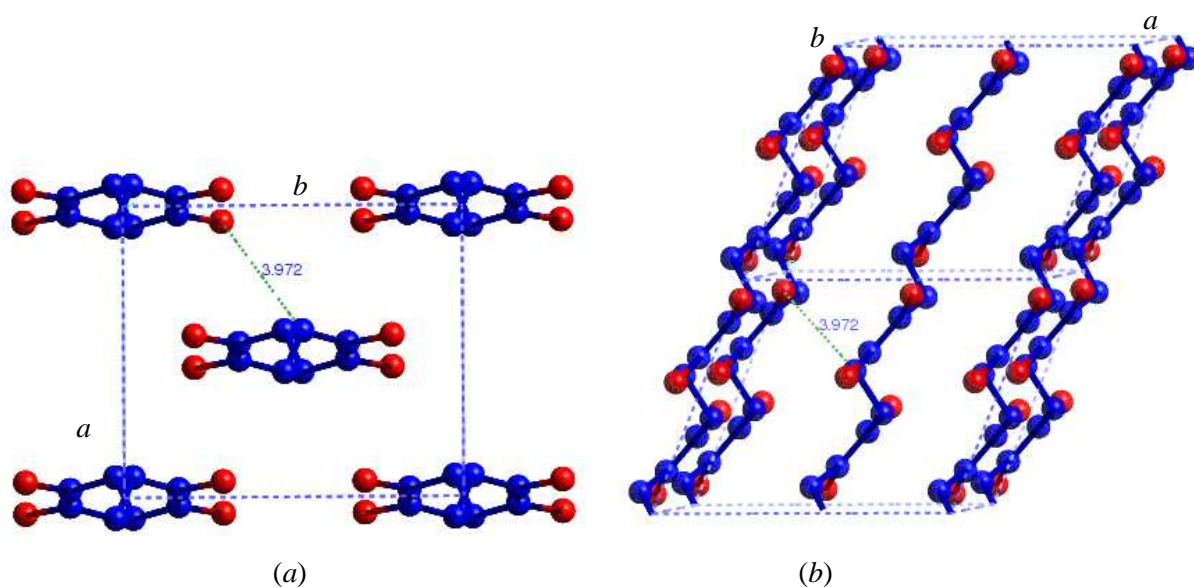


Figura 4.10. Modelli di impacchettamento proposti per la struttura cristallina del cisPDMBD nella cella elementare monoclinica ($a = 8.8 \text{ \AA}$, $b = 9.5 \text{ \AA}$, $c = 7.31 \text{ \AA}$ e $\beta = 112^\circ$) e gruppo spaziale $C2/c$ con l'indicazione delle distanze intermolecolari più brevi (\AA). Per chiarezza solo gli atomi di carbonio sono mostrati. I gruppi metili sono colorati in rosso. a): proiezione lungo la direzione dell'asse c ; b): proiezione leggermente sfalsata lungo la direzione dell'asse b .

L'accordo tra il profilo di figura 4.9*d* e il profilo sperimentale è molto buono per la posizione dei riflessi, eccetto che per la presenza nel profilo sperimentale di un riflesso a $2\theta = 15^\circ$ come una spalla del primo riflesso. Questa spalla è stata osservata variabile in intensità in tutti i profili dei nostri campioni polimerici sintetizzati in differenti condizioni o soggetti a vari trattamenti termici (figura 4.11). Tale spalla non può essere indicizzata con la cella elementare proposta. Sebbene si abbia l'accordo dell'intensità per i riflessi più forti, i riflessi a $2\theta \sim 16^\circ$ (avente indici $(11\bar{1})$) e a $2\theta \sim 22^\circ$ (che si sovrappone ai riflessi di indici (200) e (111)) sono calcolate rispettivamente meno e più intensa rispetto al profilo sperimentale. D'altra parte, analizzando questo modello della struttura cristallina, è stato osservato che lo spostamento di $\frac{1}{2}$ di c di una catena rispetto alle quattro catene che la circondano da origine ad un ragionevole impacchettamento, con solo pochi contatti brevi ($3.4\text{-}3.5\text{\AA}$) tra atomi di carbonio. In questo modello modificato il centro di inversione della catena rimane cristallografico, mentre gli altri elementi di simmetria divengono locali, cosicchè la simmetria della struttura cristallina è abbassata. Come conseguenza di questo spostamento, le posizioni e le intensità dei riflessi equatoriali restano invariate, mentre le intensità degli altri riflessi possono variare sostanzialmente. Noi abbiamo ottimizzato questo modello, mantenendo la cella elementare del modello precedente. Come risultato, i contatti più brevi tra gli atomi di carbonio divengono $3,6\text{ \AA}$. Il modello finale è mostrato in figura 4.12 in una proiezione lungo la direzione dell'asse b . Il profilo di diffrazione dei raggi X calcolato è riportato in figura 4.9 ed indicato con (*e*). L'aumento dell'intensità del riflesso a $2\theta \sim 16^\circ$ (avente indici 011) e l'abbassamento dell'intensità del riflesso a $2\theta \sim 22^\circ$ (avente indici 200) rispetto al profilo (*d*) sono evidenti. Noi pensiamo che questo nuovo modello potrebbe rappresentare sia un difetto locale nella struttura di figura 4.10 sia una nuova differente modificazione cristallina avente una simmetria più bassa. Nell'ultimo caso la struttura reale dei nostri campioni potrebbe essere descritta come un assemblaggio di domini di queste due modificazioni.

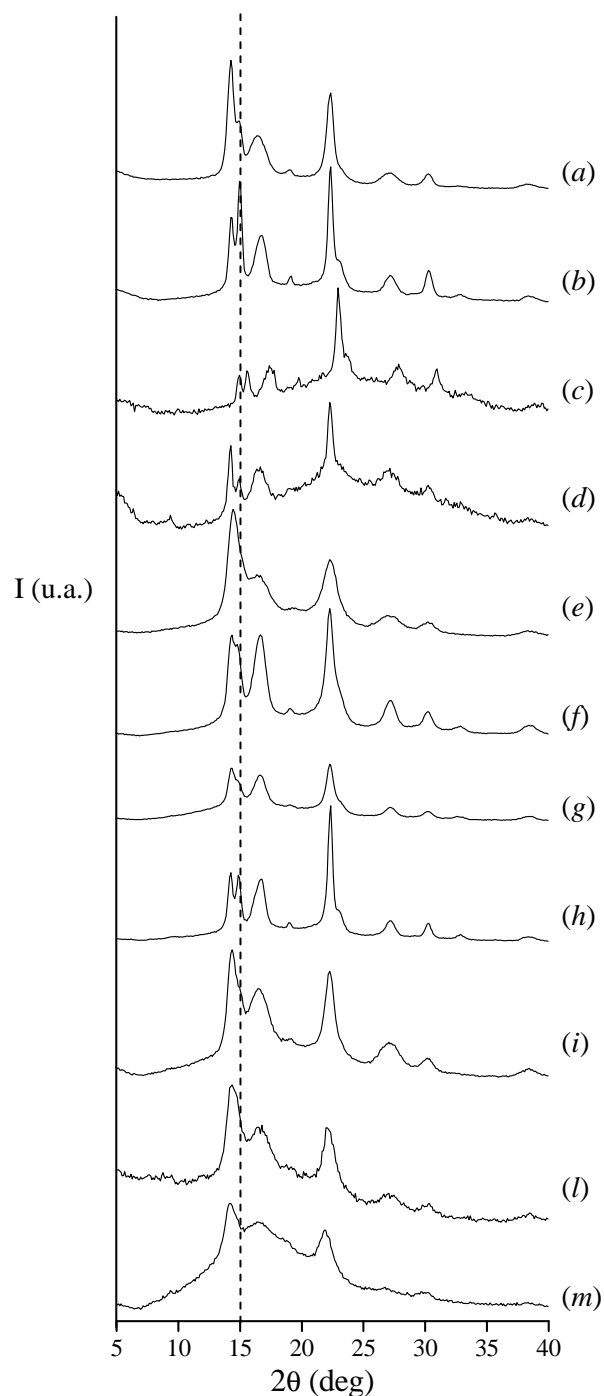


Figura 4.11. Profili di diffrazione dei raggi X di campioni di cisPDMBD e di alcuni dei suoi copolimeri con l'isoprene, tal quali o sottoposti a diversi trattamenti. *a)* cisPDMBD tal quale, *b)* cisPDMBD presso-fuso a 200°C per 4 minuti e raffreddato per “quench” in N₂ (l), *c)* cisPDMBD dopo il trattamento termico al DSC di figura 4.4, *d)* cisPDMBD cristallizzato da toluene, *e)* cisPDMBD sintetizzato a -70°C tal quale, *f)* cisPDMBD sintetizzato a -70°C, presso-fuso a 200°C per 5 minuti e raffreddato lentamente sotto pressa, *g)* come in *f)* e ricotto a 175°C per 4 ore, *h)* come in *f)* e ricotto a 185°C per un'ora, *i)*, *l)*, *m)* copolimeri del cisPDMBD - isoprene 90:10, 80:20, 70:30 rispettivamente (percentuali in volume nel *feed* iniziale).

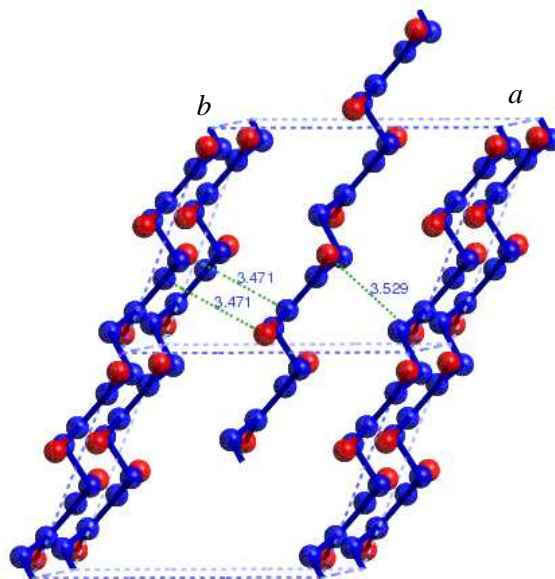


Figura 4.12. Proiezione, leggermente sfalsata, lungo la direzione dell'asse b del contenuto di due celle elementari monocline ($a = 8.8 \text{ \AA}$, $b = 9.5 \text{ \AA}$, $c = 7.31 \text{ \AA}$ e $\beta = 112^\circ$) del cisPDMBD nella struttura ottenuta per spostamento di $\frac{1}{2} c$ di una catena nel modello di figura 4.10, con l'indicazione dei contatti più brevi. Per chiarezza solo gli atomi di carbonio sono mostrati. I gruppi metili sono colorati in rosso.

4.2.2.4 Conclusioni

Noi presentiamo due modelli per la struttura cristallina del cisPDMBD. Questi due modelli, quando coesistono, possono riprodurre il profilo di diffrazione dei raggi X sperimentale di questo polimero. Il modello avente una simmetria più alta esibisce forti analogie con la struttura del cisPBD sia nella simmetria che nel modo di impacchettamento delle catene. Infatti entrambi i polimeri hanno simmetria di catena $tc1$ e cristallizzano nel gruppo spaziale $C2/c$. Notevoli differenze sono trovate per i valori dei parametri dell'asse c e $a \sin \beta$ della cella elementare, mentre i valori dell'asse b dei due polimeri sono uguali. Il valore dell'asse c da noi ottenuto per il cisPDMBD, anche se significativamente più basso di quello del cisPBD, è leggermente più alto di quello riportato in letteratura.⁴⁴ Il valore di $a \sin \beta$ del cisPDMBD è 8.16 \AA , molto più alto del corrispondente valore 4.35 \AA trovato per il cisPBD. Questa differenza può essere spiegata col fatto che i gruppi metili sono più ingombranti degli atomi di idrogeno. Noi notiamo, comunque, che l'aumento è ottenuto solo lungo $a \sin \beta$, cioè la direzione del più vicino impacchettamento delle catene. L'effetto può essere associato alla forma della

catena, la cui sezione trasversale è allungata lungo la direzione dell'asse b (vedi figura 4.10a). Il modello avente una più bassa simmetria è stato ottenuto da quello avente più alta simmetria da uno spostamento di $\frac{1}{2}$ di c della catena centrale rispetto alle quattro catene che la circondano nella cella elementare. Noi abbiamo assunto la stessa cella elementare, anche se lo splittamento del primo riflesso osservato nel profilo sperimentale ci porta ad ipotizzare che le due celle elementari sono leggermente differenti.

Infine, può essere osservato che il *cis*PBD e il *cis*PDMBD cristallizzano in modo differente rispetto al *cis* poliisoprene,¹²⁻¹⁴ che ha una costituzione intermedia tra il *cis*PBD e il *cis*PDMBD. Questi ultimi due polimeri cristallizzano nel gruppo spaziale $C2/c$ in modo che i centri di inversione della catena divengono elementi di simmetria cristallografici. D'altra parte, il centro di inversione rimane cristallografico anche nella postulata modificazione del *cis*PDMBD avente una simmetria più bassa. Lo stesso non è valido per il *cis* poliisoprene siccome la costituzione di catena è incompatibile con la presenza di un centro di inversione.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. P. Corradini, In *The Stereochemistry of Macromolecules*, Vol. 3. Ketley, A. D. (Ed.) Marcel Dekker, New York, 1968, p. 1.
2. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromol. Theory Simul.* **1999**, 8, 15.
3. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1986**, 116, 323.
4. P. Corradini, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, A. Tuzi, *Eur. Polym. J.* **1981**, 17, 1217.
5. C. De Rosa, R. Napolitano, B. Pirozzi, *Polymer* **1985**, 26, 2039.
6. IUPAC Commission on Macromolecules Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 1101; **1981**, 53, 733.
7. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 1993.
8. G. Natta, P. Corradini, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 615; G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.* **1960**, 15, 111.
9. G. Natta, P. Corradini, L. Porri, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **1956**, 20, 728.
10. G. Natta, L. Porri, P. Corradini, D. Morero, *Chim. Ind.* **1958**, 40, 362.
11. S. Iwayanagi, I. Sakurai, T. Sakurai, T. J. Seto, *J. Macromol. Sci., Phys.* **1970**, B2(2), 163.
12. S. C. Nyburg, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 685.
13. C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc.* **1942**, A180, 40.
14. E. Benedetti, P. Corradini, C. Pedone, *Eur. Polym. J.* **1975**, 11, 585.
15. Y. Takahashi, T. Sato, H. Tadokoro, Y. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1973**, 20, 728.
16. T. F. Yen, *J. Polym. Sci. Lett.* **1959**, 35, 533. B. Pirozzi, R. Napolitano, V. Petraccone, S. Esposito, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 392.
17. T. F. Yen, *J. Polym. Sci. Lett.* **1962**, 38, 272.
18. R. Napolitano, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 355.
19. R. Napolitano, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 2435.
20. R. Napolitano, *Macromolecules* **1988**, 21, 622.
21. F. Cabassi, W. Porzio, G. Ricci, S. Bruckner, S. V. Meille, L. Porri, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 2135. S. Bruckner, S. V. Meille, W. Porzio, G. Ricci, *Makromol. Chem.* **1989**, 189, 2145. D. R. Ferro, S. Bruckner, S. V. Meille, M. Ragazzi, *Macromolecules* **1992**, 25, 5231;
22. R. Napolitano, *Macromolecules* **1989**, 22, 233.

23. V. Venditto, C. De Rosa, G. Guerra, R. Napolitano, *Polymer* **1992**, 33, 3547.
24. G. Ricci, L. Zetta, L. Porri, S. V. Meille, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 2785.
25. S. V. Meille, S. Capelli, G. Allegra, G. Ricci, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 329.
26. G. Natta, L. Porri, P. Corradini, G. Zanini, F. Ciampelli, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **1960**, 29, 257.
27. G. Natta, L. Porri, P. Corradini, P. Zanini, F. Ciampelli, *J. Polym. Sci.* **1961**, 51, 463.
28. I. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia, *Macromolecules* **1971**, 4, 575.
29. N. Neto, M. Minuz-Miranda, E. Benedetti, *Macromolecules* **1980**, 13, 1302.
30. S. Bruckner, G. Di Silvestro, W. Porzio, *Macromolecules* **1986**, 19, 235.
31. S. Bruckner, S. Luzzati, W. Porzio, P. Sozzani, *Macromolecules* **1987**, 20, 585.
32. G. Natta, L. Porri, G. Stoppa, G. Allegra, F. Ciampelli, *J. Polym. Sci. Part B* **1963**, 1, 67.
33. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Stoppa, *Makromol. Chem.* **1964**, 77, 114.
34. B. Purevsuren, G. Allegra, S. V. Meille, A. Farina, L. Porri, G. Ricci, *Polymer J.* **1998**, 30, 431.
35. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, F. Ciampelli, G. Allegra, *Makromol. Chem.* **1962**, 51, 229.
36. G. Ricci, C. Italia, C. Cominati, L. Porri, *Polym. Commun.* **1991**, 32, 514.
37. S. Rastogi, M. Newman, A. Keller, *Nature* **1991**, 353, 55; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1993**, 31, 125.
38. G. Natta, M. Farina, M. Donati, *Makromol. Chem.* **1961**, 43, 251.
39. M. Farina, M. Grassi, G. Di Silvestro, L. Zetta, *Eur. Polym. J.* **1985**, 21, 71.
40. G. Natta, M. Farina, P. Corradini, M. Peraldo, M. Donati, P. Ganis, *Chim. Ind.* **1960**, 42, 1361.
41. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, 3, 11.
42. P. Corradini, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, A. Tuzi, *Eur. Polym. J.* **1985**, 21, 65.
43. C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 922.
44. T. F. Yen, *J. Polym. Sci.*, **1959**, 35, 533.
45. G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.* **1960**, 15, 111.

46. A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
47. D. M. Root, C. R. Landis, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4201.
48. S. M. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897.
49. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
50. H. Sun, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7338.
51. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromolecules* **2003**, in press.
52. R. Napolitano, B. Pirozzi, *Macromol. Theory Simul.* **2002**, *11*, 472.
53. R. Napolitano, B. Pirozzi, P. Iannelli, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 827.
54. G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.* **1960**, *15*, 9.
55. P. Corradini, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1969**, *7*, 211.
56. K. Suehiro, M. J. Takayanagi, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1970**, *B4*(1), 39.
57. M. Cesari, *J. Polym. Sci.* **1962**, *B2*, 453.
58. G. Perego, I. W. Bassi, *Makromol. Chem.* **1963**, *61*, 198.
59. G. Ricci, L. Zetta, S. V. Meille, *Gazz. Chim. Ital.* **1996**, *126*, 401.
60. G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi, G. Carella, *Makromol. Chem.* **1966**, *91*, 87.